



Sara Sofia de Sousa
Maurício

A Produção de Biodiesel a partir de Óleos Alimentares Usados

The production of Biodiesel from waste cooking oil





**Sara Sofia de Sousa
Maurício**

A Produção de Biodiesel a partir de Óleos Alimentares Usados

The production of Biodiesel from waste cooking oil

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Doutora Sílvia Maria Carriço dos Santos Monteiro, Equiparado a Professor Adjunto do Departamento de Ambiente da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria.

o júri

presidente

Prof. Dra. Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda

professora associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Prof. Dra. Sílvia Maria Carriço dos Santos Monteiro

equiparado a Professor Adjunto do Departamento de Ambiente da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria.

Dr. Nelson Simões Oliveira

investigador da ADAI – Associação para o Desenvolvimento da Aerodinâmica Industrial

agradecimentos

A realização do presente estudo não teria sido possível sem o apoio, disponibilidade e atenção fundamentais de várias pessoas, às quais quero prestar os meus sinceros agradecimentos. Peço desde já desculpa pelo possível esquecimento de alguém.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao IPL – Instituto Politécnico de Leiria, principalmente à ESTG – Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Leiria, onde passei 5 anos excelentes da minha vida, e mais esta etapa, por me ter proporcionado a aquisição de conhecimentos e por me dar mais esta oportunidade de ampliar a minha bagagem académica e intelectual. Não posso deixar de mostrar a minha felicidade por ter existido a parceria com a Universidade de Aveiro, que me possibilitou a frequência neste mestrado.

Logo de seguida, quero agradecer com muito carinho, à minha orientadora, a Dra. Sílvia Monteiro, pela disponibilidade, esclarecimentos prestados, preocupação em facultar todo o equipamento necessário à prossecução deste estudo; pela dedicação e cuidado posto na leitura do presente trabalho, pelo apoio e o facto de acreditar na importância e na conclusão do mesmo, apesar de todas as dificuldades encontradas.

À Mestre Maria Jorge Pratas, pela hospitalidade, pela disponibilidade para esclarecimento de dúvidas decorrentes do desenvolvimento do presente estudo.

À colega de mestrado Marise Afonso, pela sua grande ajuda na execução no presente trabalho.

Às funcionárias do refeitório da ESTG, que tão atenciosamente nos facultaram um pouco do seu tempo e pelos esclarecimentos prestados, necessários à execução do trabalho.

Quero também agradecer a todos aqueles que não mencionei, mas que directa ou indirectamente contribuíram para a elaboração deste trabalho.

Por último, mas não menos importantes, à família, namorado e amigos, agradeço o apoio, a amizade, a paciência e o incentivo constante, que lhes é característico, e que me transmitiram ao longo de toda a minha vida académica. Estes factores deram-me força e ânimo para prosseguir e alcançar os meus objectivos.

A todos, demonstro a minha gratidão. **Muito obrigado!**

palavras-chave

Óleos alimentares usados, óleo vegetal virgem, Biodiesel, rendimento.

resumo

A necessidade do consumo de energia tem vindo a crescer de uma forma contínua e directamente proporcional ao aumento da industrialização e da população. O ambiente e energia são temas fundamentais nas sociedades modernas, e o interesse público terá que ser urgentemente objecto de medidas activas na procura de energias alternativas e, consequente, preservação do meio ambiente.

A maior parte da energia consumida no Mundo é, ainda, proveniente do petróleo, do carvão e do gás natural. No entanto, a decrescente reserva de combustível fóssil e a poluição atmosférica produzida pela sua utilização, estimulam e aumentam a necessidade por uma fonte alternativa de energia.

O biodiesel, biocombustível proveniente de matérias-primas naturais e renováveis, como óleos vegetais, gorduras animais e óleos/gorduras residuais, pode ser utilizado como substituto do gasóleo, em motores de ignição por compressão. Esta alternativa aparece como uma escolha atractiva, principalmente devido aos seus benefícios ambientais. Essas vantagens abrangem o facto de ser biodegradável, não ser tóxico e da sua combustão reduzir a emissão de gases que causam o efeito de estufa.

Há várias formas de produzir biodiesel, mas o método geralmente usado é a transesterificação de óleos vegetais. A principal barreira na comercialização deste biodiesel é o alto custo do óleo vegetal virgem. Deste modo, o óleo alimentar usado (OAU), como não apresenta este inconveniente, é uma alternativa para a produção de biodiesel.

A utilização de OAU's, como matéria-prima para a produção de biodiesel, tem a vantagem de permitir a valorização de um resíduo que actualmente não possui um destino final adequado. A deposição de OAU é geralmente efectuada na rede de saneamento ou nos solos e, por isso, muito problemática a nível ambiental. Por um lado podem causar problemas de funcionamento nas Estações de Tratamento de Águas Residuais e, por outro, contaminar a água e os solos do meio ambiente.

A viabilidade do biodiesel, do ponto de vista económico e social, está relacionada com a diminuição das importações de petróleo; e com o aproveitamento energético de OAU's que constitui um benefício para a sociedade, pois cria alguns postos de trabalho directos e indirectos; permite uma redução dos terrenos em pousio, evitando a desertificação; e possibilita a criação de uma nova actividade económica auto-suficiente.

resumo (continuação)

Ao biodiesel também estão associadas algumas desvantagens, principalmente os elevados custos de produção que o tornam pouco competitivo, a menos que existam incentivos fiscais; e as grandes quantidades exigidas em Portugal e que, actualmente, não são passíveis de serem produzidas para suprir as necessidades, usando os OAU's.

Mesmo que o biodiesel provenha de várias fontes (de OAU's e oleaginosas), há sempre a questão da produção deste combustível poder concorrer com matérias-primas que têm outros fins. De forma a haver sustentabilidade com outras fontes de energia renovável, tem que existir uma boa articulação entre todas. Ambientalmente, salienta-se como limitação ao uso de biodiesel os aumentos nas emissões de aldeídos, NOx e acroleína.

O presente estudo teve como objectivos o levantamento da situação da produção de OAU's e a avaliação do seu potencial para a produção de biodiesel. Tal facto exige o estudo de toda problemática da utilização dos OAU's na produção de biodiesel. Neste sentido, efectuou-se uma sistematização, análise e discussão da extensa e diversa informação que existe disponível sobre o tema acima referido, incluindo as tecnologias para produção de biodiesel a partir de óleos vegetais usados, disponíveis no mercado.

Na fase seguinte planeou-se um estudo preliminar de transformação de OAU's para obtenção de biocombustíveis, pelo que se começou a trabalhar com ácido oleico, testando a sua transformação enzimática no éster metílico correspondente e avaliando o rendimento desta transformação em função de vários parâmetros experimentais. A fase seguinte consistiria em aplicar as mesmas condições para os OAU's, contudo o tempo não possibilitou avançar para esse estudo. Fica a sugestão para um trabalho futuro. Por fim, procedeu-se à identificação do potencial de utilização de biodiesel e os impactes que daí podem advir, principalmente ao nível do ambiente.

Para este trabalho experimental fez-se variar dois parâmetros, o volume total (ácido oleico e metanol) e a velocidade de agitação (rotação). A proporção de enzima:álcool:metanol foi mantida constante, usando-se 3% (m/m) de enzima e uma relação de 10 mol de metanol:1 mol de ácido oleico.

Com este estudo, constatou-se que o rendimento aumenta proporcionalmente com a diminuição do volume de metanol e de ácido, ou seja, quanto maior o volume menor é o rendimento da reacção. Verificou-se ainda que, para a gama de rotações em estudo (de 50 a 200 rpm), a conversão é máxima quando a velocidade é de 125 rpm e o volume é mínimo. Quando se aumenta o volume, indiferentemente da rotação, o rendimento diminui. A melhor conversão de ácidos em esteres foi obtida com o menor volume (5 mL) e com uma rotação intermédia, de 125 rpm.

keywords

Used Cooking Oils, virgin vegetable oil, Biodiesel, yield.

abstract

The need to consume energy has been increasing continuously and directly proportional to the growth of both the industrialization and population. Environment and energy are the fundamental issues in modern societies, and the common interest has to be an urgent subject of active measures in searching of alternative energies and, consequently, the environment's preservation.

Most of the World's consumed energy is, still, originated from oil, coal and natural gas. However, the decreasing reserve of fossil fuel and air pollution produced by its use, stimulate and increase the need of an alternative energy resource.

The biodiesel, biofuel originated from natural and renewed raw material, like vegetable oil, animal grease and residual oil/fat, can be used as a substitute of oil, on ignition by compression motors. This option appears as an attractive choice, mostly because of its environmental benefits. These benefits cover the fact of being biodegradable, non-toxic and its combustion reduces the gases' emission which cause the greenhouse effect.

There are many ways to produce biodiesel, but the most common method is the transesterification of vegetable oils. The main obstacle in commercializing this biodiesel is the high cost of virgin vegetable oil. Thus, used cooking oil (UCO), because it doesn't present this inconvenient, is an alternative to produce biodiesel.

The use of UCO's, as raw material for biodiesel production, has the advantage of allowing the recovery of a residue that nowadays doesn't have a proper final destination. The UCO's deposition is generally made in the sewage network or in the soil, and therefore, highly problematic on environmental level. On the one hand, they can cause functional problems to the Waste Water Treatment Plants, and on the other, they can contaminate the water and the soil environment.

The biodiesel's viability, from the social and economic's point of view, is related to the decreasing of the oil's importations; and to the UCO's energy which is a benefit to the society, because it creates some direct and indirect working places; it allows a reduction of the fallow land, avoiding the desertification; and it possibilities the creation of a new self-sufficient economic activity.

abstract (continuation)

There are some disadvantages associated to the biodiesel, mainly it's high production costs, which make it less competitive, unless there are some tax benefits; the amount of biodiesel required in Portugal nowadays isn't possible of being produced to cover all the needs, using UCO's.

Even if the biodiesel can be originated from several sources (UCO's and vegetable oils, there is a possibility that this type of fuel could compete with other raw materials, which have other uses. So that can be some sustentability with other renewable energy sources, they must coexist well with each other. Environmentally, the use of biodiesel is limited by the increase of aldehydes, nitrogen oxides and acrolein emissions.

The present study had as goal the survey of the UCO's situation and the evaluation of its potential in producing biodiesel. Such fact demands the study of the whole problem in using UCO's to produce biodiesel. In this sense, one has made a systematization, analysis and debate of the extensive and diversified information that is available on the referred subject, including the technologies for biodiesel production from used vegetable oils, available in the market.

In the following phase was planning a preliminary study of transformation of UCO's for biodiesel obtaining, for that I began to work with oleic acid. I intended to test the enzymatic transformation in the methyl ester corresponding and to evaluate the yield of this transformation in function of several experimental parameters. The following phase would consist of applying the same conditions for UCO's, however the time didn't make possible to move forward for that study. It is the suggestion for a future work. Finally, was made a identification of the potential of biodiesel use and the impacts that can occur, mainly at the level of the environment.

For this experimental work, two parameters were changed, the total volume (oleic acid and methanol) and the stirring speed (rotation). The enzyme proportion:alcohol:methanol was kept constant, by using 3% of the enzyme and a relation of 10 mol of methanol:1 mol of oleic acid.

With this study, it was shown that the yield increases proportionally with the decreasing of methanol and acid's volume: the higher the volume, the lower the reaction's yield. It is shown that, for the studied range of rotations (from 50 to 200 rpm), the conversion reaches its maximum when the speed is 125 rpm and the volume is minimum. When the volume is increased, indifferently of the rotation, the yield decrease. The better conversion of acids in esters was obtained with the lower volume (5 ml) and with an intermediate rotation of 125 rpm.

ABREVIATURAS

AEA – Agência Europeia do Ambiente

AIE – Agência Internacional de Energia (International Energy Agency)

ANP – Associação Nacional do Petróleo

ARESP – Associação da Restauração e Similares de Portugal

ASAE – Autoridade de Segurança Alimentar e Económica

ASTM – American Society for Testing and Materials

Bio ETBE – Bioéter Etil-Ter-Butílico

Bio MTBE – Bioéter Etil-Ter-Metílico

BSTFA – N,O-Bis(trimetilsilano)trifluoro acetamida

B100 – Biodiesel a 100% (puro)

Bx – Biodiesel a x%, onde x% é a percentagem de biodiesel na mistura com diesel comum

CBO₅ – Carência Bioquímica de Oxigénio a 5 dias

CE – Comunidade Europeia

CELE – Comércio Europeu de Licenças de Emissão

CEN – Comité Européen de Normalisation

CQO – Carência Química de Oxigénio

DGGE – Direcção-Geral de Geologia e Energia

EMAO – Éster metílico de ácido oleico

EPA – Agência de Protecção Ambiental

ETAR's – Estação de Tratamento de Águas Residuais

EUA – Estados Unidos da América

FAME – Ésteres metílicos de ácidos gordos (Fatty Acid Methyl Ester)

FFA – Ácidos gordos livres (Free Fatty Acid)

FID – (Cromatógrafo com) Detector de ionização de chama

GC – Cromatografia Gasosa

GEE – Gases de efeito de estufa

GPL – Gases de Petróleo Liquefeitos

HC – Hidrocarbonetos

ISO – International Organization for Standardization

ISP – Imposto sobre produtos petrolíferos e energéticos

IVA – Imposto de Valor Acrescentado

LER – Lista Europeia de Resíduos

MDL – Mecanismo de Desenvolvimento Limpo

MP – Matéria-prima

NO_x – Óxidos de azoto

OA's – Óleos alimentares

OAU's – Óleos alimentares usados

OEINERGE – Agência Municipal de Energia e Ambiente de Oeiras

OV's – Óleos vegetais

OVU's – Óleos vegetais usados

PAH's – Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

PM – Matéria particulada

PNAC – Plano Nacional das Alterações Climáticas

SI – Sistema Internacional de unidades

SO_x – Óxidos de enxofre

SST – Sólidos suspensos totais

TEP – Tonelada equivalente de petróleo

THF – Tetrahydrofurano

TMCS – Clorotrimetilsilano

UE – União Europeia

η – Rendimento da reação

ÍNDICE

ÍNDICE	i
ÍNDICE DE FIGURAS	i
ÍNDICE DE TABELAS	ix
I ENQUADRAMENTO	1
I. 1 BIOCOMBUSTÍVEIS	5
I. 2 ENQUADRAMENTO LEGAL	11
II ÓLEOS ALIMENTARES USADOS	19
II.1 PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÓLEOS ALIMENTARES USADOS	22
II.1.1 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS ÓLEOS ALIMENTARES NA FRITURA DE ALIMENTOS	24
II.2 VANTAGENS E LIMITAÇÕES COMO FONTE DE MATÉRIA-PRIMA	27
II.3 ETAPAS DO PROCESSO DE RECOLHA, ARMAZENAGEM, VALORIZAÇÃO OU ELIMINAÇÃO DOS RESÍDUOS DE ÓLEOS	29
II.4 ESTRATÉGIA DE GESTÃO DE ÓLEOS ALIMENTARES USADOS	35
II.5 POSSÍVEIS APLICAÇÕES	39

III BIODIESEL	42
III.1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS	43
III.2 VANTAGENS E DESVANTAGENS NA UTILIZAÇÃO DO BIODIESEL	45
III.3 SITUAÇÃO ACTUAL DO BIODIESEL NA EUROPA	52
III.3.1 EM PORTUGAL	57
III.4 CARACTERÍSTICAS DO BIODIESEL	62
III.4.1 PROPRIEDADES FÍSICAS	63
III.4.2 PROPRIEDADES QUÍMICAS	65
III.4.3 ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL	68
III.5 MATÉRIAS-PRIMAS USADAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	73
III.5.1 ÓLEOS E GORDURAS NATURAIS	75
III.5.2 GORDURAS ANIMAIS	80
III.6 TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL	80
III.6.1 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO	81
III.6.2 PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO	83
III.6.3 PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	83
III.6.3.1 PRÉ-TRATAMENTO DA MATÉRIA USADA	84
III.6.3.2 REACÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	86
III.6.3.2.1 PROCESSO POR CATÁLISE ÁCIDA	89
III.6.3.2.2 PROCESSO POR CATÁLISE BÁSICA	90
III.6.3.2.3 PROCESSO POR CATÁLISE ENZIMÁTICA	92
III.6.3.2.4 TRANSESTERIFICAÇÃO COM METANOL SUPERCRÍTICO	93

III.6.4 SEPARAÇÃO DE FASES _____	96
III.6.5 RECUPERAÇÃO DO ÁLCOOL _____	97
III.6.6 PURIFICAÇÃO DOS ÉSTERES _____	98
III.6.6.1 GLICERINA – SUBPRODUTO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL _____	102
III.6.6.2 PURIFICAÇÃO E ARMAZENAMENTO DA GLICERINA _____	103
III.6.6.3 APLICAÇÕES DA GLICERINA _____	105
III.7 SISTEMAS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL _____	108
III.7.1 UNIDADES DOMÉSTICAS _____	109
III.7.2 UNIDADES MÉDIAS _____	110
III.7.3 UNIDADES INDUSTRIAIS _____	111
III.8 CUSTOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL _____	115
III.9 APLICAÇÕES DO BIODIESEL _____	116
<i>IV TRANSFORMAÇÃO ENZIMÁTICA DO ÁCIDO OLÉICO _____</i>	<i>118</i>
IV.1 PLANEAMENTO EXPERIMENTAL _____	118
IV.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL _____	120
IV.3 TRATAMENTO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS _____	126
<i>V CONSIDERAÇÕES FINAIS _____</i>	<i>133</i>

<i>VI REFERÊNCIAS</i>	<i>136</i>
<i>VI.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	<i>136</i>
<i>VI.2 SITES DA INTERNET</i>	<i>142</i>
<i>VI.3 LEGISLAÇÃO</i>	<i>145</i>
 <i>VII ANEXOS</i>	 <i>146</i>

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Consumo de energia primária (Ktep) de 1990 a 2004, consoante o combustível usado (David <i>et al.</i> , 2007).	2
Figura 2. Energia consumida (%), de 1990 a 2004, por sector de actividade (DGGE, 2006).....	3
Figura 3. Energia consumida (%), de 1990 a 2004, por sector de actividade (DGGE, 2006).....	3
Figura 4. Consumo de combustíveis em Portugal (DGGE, 2006).	4
Figura 5. Transformação ocorrida pelo óleo novo.	25
Figura 6. Ebro FOM 310 (Ebro, 2008).....	26
Figura 7. Óleo Test (CPC, 2008).....	26
Figura 8. Percurso dos óleos alimentares, desde a sua aquisição, processo de tratamento dos resíduos de óleo e as suas possíveis aplicações (Oleotorres, 2007).	32
Figura 9. Produção de biodiesel no Mundo (EBB, 2008 e NBB, 2008).	38
Figura 10. Processo de produção de sabão (Socipole, 2008).	41
Figura 11. Equação geral da combustão com produtos formados na combustão.....	47
Figura 12. Comparação de emissões entre o B20 e o gasóleo (Dieselbase, 2007).....	47
Figura 13. Ciclo do dióxido de carbono na produção de biodiesel (Piwko, 2007).	49
Figura 14. Principais países produtores de biodiesel em 2006 (EBB, 2008).	53
Figura 15. Fluxograma das cadeias produtivas de biodiesel (Lima, 2004).....	74
Figura 16. Algumas oleaginosas para a produção de biocombustíveis (Libos, 2008).	76

Figura 17. Representação de moléculas de glicéridos: (A) glicerol, (B) monoglicérido, (C) diglicérido e (D) triglicérido (Silva, 2004).....	76
Figura 18. Representação da molécula de ácidos gordos (Silva, 2004).	76
Figura 19. Representação da molécula de fosfolípido (Silva, 2004).....	78
Figura 20. Representação de uma molécula de isopreno (Felizardo, 2003).....	78
Figura 21. Reacção de esterificação.	83
Figura 22. Processo produtivo do biodiesel pela reacção de transesterificação na presença de um catalisador (adaptado de Parente, 2003 e Libos, 2008).	84
Figura 23. Reacção de transesterificação (Alcântara <i>et al.</i> , 2000).	86
Figura 24. Representação esquemática do processo de transesterificação por catálise ácida (Meher <i>et al.</i> , 2006).	89
Figura 25. Representação esquemática do processo de transesterificação por catálise básica (Meher <i>et al.</i> , 2006).	90
Figura 26. Reacção de hidrólise dos ésteres (Felizardo, 2003).	91
Figura 27. Decantação dos produtos da reacção de transesterificação, o biodiesel (A) e a glicerina (B) (Felizardo, 2003).....	97
Figura 28. Lavagem do biodiesel antes (A) e depois (B) da decantação (Felizardo, 2003).....	98
Figura 29. Representação do processo de lavagem (Felizardo, 2003).	99
Figura 30. Molécula de glicerol ($C_3H_5(OH)_3$).	102
Figura 31. Supositórios feitos de glicerina.	105

Figura 32. Principais utilizações da glicerina.....	106
Figura 33. Escala de produção de biodiesel e mercado ao qual se destina (Cote, 2008).	108
Figura 34. Unidade doméstica de produção de biodiesel.	110
Figura 35. Unidades industriais de produção de biodiesel com diferentes capacidades: (A) três reactores a 1.200 L/dia e (B) reactor contínuo com capacidade de 3.500 L/dia (Cote, 2008).	112
Figura 36. Tanque de mistura de metanol e hidróxido de potássio (Cote, 2008).	113
Figura 37. Representação esquemática de um exemplo de uma unidade comum de produção de biodiesel (adaptado de Neto, 2003).	114
Figura 38. Composição dos custos variáveis do biodiesel produzido a partir de OAU's e de óleos vegetais <i>in natura</i> (Neto, 2003).	115
Figura 39. Veículos que usam biodiesel como combustível (Plateforme Biocarburants, 2008).	117
Figura 40. Planeamento experimental em estrela.	119
Figura 41. Agitador orbital com os balões volumétricos.	121
Figura 42. Pormenor das condições experimentais controladas em simultâneo.	121
Figura 43. Separação do EMAO e da fase metanol/água.	123
Figura 44. Montagem de trabalho para a.....	124
Figura 45. Pipeta de Pasteur com algodão hidrófilo e sulfato de sódio anidro.	124
Figura 46. Karl Fischer 831 KF.	124
Figura 47. Eppendorff com biodiesel para posterior análise no GC.	124

Figura 48. Banho de óleo a 70°C para conclusão da etapa de Sililação.	125
Figura 49. Equipamento de Cromatografia Gasosa.....	126
Figura 50. Cromatograma onde é visível uma boa conversão de ácidos em biodiesel.	127
Figura 51. Cromatograma onde é visível uma má conversão de ácidos em biodiesel.	128
Figura 53. Rendimento em função da velocidade de agitação e do volume de metanol e ácido, em diferentes planos.....	131

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Estimativas de produção de OAU's apresentadas pela Quercus, ARESP e Pinto (2000) (INR, 2004).	20
Tabela 2. Quantidades anuais estimadas, por sectores de actividade, de OAU's produzidos em Portugal Continental (INR, 2004).	22
Tabela 3. Especificações para avaliação do OAU, segundo o Oleo Test.	27
Tabela 4. Vantagens e limitações da utilização de OAU's (DL N.º 62/2006 e Quercus, 2003).	28
Tabela 5. Principais tipos de resíduos gordos e a sua disponibilidade e qualidade para uso como combustível (Neto, 2003).	29
Tabela 6. Vantagens técnicas e ambientais do biodiesel (Knothe, 2008; Lima, 2006; Cánepa, 2003).	46
Tabela 7. Comparação das emissões na queima de biodiesel puro e em mistura (B20) (EPA, 2008).	48
Tabela 8. Vantagens económicas e sociais do biodiesel (Caetano <i>et al.</i> , 2008; Cánepa, 2003; Lima, 2006).	50
Tabela 9. Desvantagens técnicas e ambientais do biodiesel (Quercus, 2002 e Dieselbase, 2007)... ..	51
Tabela 10. Consumo (L/h) de gasóleo e misturas de gasóleo e biodiesel testados num gerador de energia (Química Nova, 2005).	51
Tabela 11. Produção de biodiesel em países da União Europeia (EBB, 2008).	55
Tabela 12. Levantamento a nível comunitário da Gestão de OAU's (Felizardo, 2003 e INR, 2004).	56
Tabela 13. Algumas sugestões identificadas a nível internacional (Felizardo, 2003 e INR, 2004). ..	57

Tabela 14. Propriedades dos metilésteres puros (Felizardo, 2003).	62
Tabela 15. Factores de contribuição para o cálculo do índice de iodo (Felizardo, 2003).	67
Tabela 16. Especificações para o biodiesel de acordo com os padrões estabelecidos pela Resolução 129/01 (Argentina), pelas normas americanas (ASTM D-6751), europeias (prEN 14214) e brasileiras (ANP).	70
Tabela 17. Especificação preliminar do biodiesel B100 para a mistura ao óleo diesel (prEN 14214, 2002).	71
Tabela 18. Principais falhas dos motores a diesel (Felizardo, 2003).	72
Tabela 19. Variação de algumas características do biodiesel em função do tamanho da cadeia carbonada e do número de ligações insaturadas dos ácidos gordos (Felizardo, 2003).	75
Tabela 20. Composição típica de alguns óleos e gorduras, em ácidos gordos (Felizardo, 2003). ...	77
Tabela 21. Principais vantagens e desvantagens consoante o tipo de álcool usado no processo produtivo (Lima, 2004).	88
Tabela 22. Comparação entre a catálise alcalina e a catálise enzimática com lipases para a produção de biodiesel (Macedo <i>et al.</i> , 2003).	93
Tabela 23. Comparação entre a transesterificação convencional e a supercrítica (Ribeiro <i>et al.</i> , 2005).	94
Tabela 24. Características do gasóleo e do biodiesel de óleo alimentar usado (Neto, 2003).	102
Tabela 25. Custo de produção de biodiesel a partir de diferentes matérias-primas (Lima, 2004).	116
Tabela 26. Valores para o planeamento em estrela.	120
Tabela 27. Características dos reagentes.	121

Tabela 28. Volume, rotação e massa de enzima referentes às coordenadas do planeamento experimental.....	123
Tabela 29. Quantidades experimentais e respectivos rendimentos.	129

I ENQUADRAMENTO

As questões ambientais e as nefastas consequências de práticas incorrectas do dia-a-dia têm vindo a assumir maior importância, não só ao nível nacional, mas também da União Europeia (UE). A revisão e elaboração de legislação, e a procura de novas alternativas de reciclagem surgem em socorro de um Ambiente que se pretende preservar, mas que geralmente é descurado (Silva, 2003a).

O Sector da Restauração e Bebidas, a Indústria e também os Consumidores, como produtores domésticos, terão que assumir as suas responsabilidades através da adopção de práticas correctas. A reciclagem de embalagens, cartão, latas e vidro, via ecopontos, foi um bom início, embora ainda esteja muito aquém do desejável. Todavia, o problema não reside apenas nestes resíduos, mas também com uma nova preocupação, os resíduos de óleos alimentares (Silva, 2003a).

Os óleos alimentares (OA's) recaem no tipo de resíduos que é geralmente proveniente das mais diversas origens (actividades domésticas, industriais, etc.), constituindo um fluxo transversal que deve obedecer a uma gestão global independentemente dessa mesma origem. A questão dos óleos alimentares usados (OAU's) tem sido colocada em termos nacionais e internacionais, uma vez que apresenta potenciais problemas a nível ambiental associados a hábitos inadequados, a jusante da sua produção (rede de esgotos domésticos, solo, etc.). Existe a percepção de que a maioria da produção dos OAU's em Portugal tem como destino principal os sistemas de esgotos, solução que não é adequada ao nível ambiental (Felizardo, 2003). Quando não se realizam práticas adequadas na gestão dos OAU's produzidos (classificados no Código LER 20 01 25 - Óleos e Gorduras Alimentares) e devido aos vários impactes ambientais associados, é importante definir uma estratégia de valorização para este tipo de resíduos. Uma das possíveis valorizações para os OAU's é, após um processo de tratamento, a produção de biodiesel para substituição do gasóleo em motores de ignição por compressão.

O biodiesel é um combustível com propriedades muito semelhantes às do diesel fóssil, o que permite encará-lo como uma excelente alternativa a este derivado de petróleo. O biodiesel pode ser utilizado puro (B100) ou em misturas com o gasóleo fóssil (Bxx), em motores diesel, com vantagens em termos de emissões e de desgaste do motor. A transformação dos OAU's em biodiesel permite recuperar um resíduo, transformando-o num combustível com a vantagem de reduzir as emissões de gases com efeito de estufa (GEE), produzir localmente combustíveis, criar emprego e resolver os problemas ambientais associados a este resíduo (Felizardo, 2003).

A pesquisa bibliográfica mostrou que muitos trabalhos têm sido feitos acerca da produção de biodiesel de óleos vegetais puros (OV's), mas só recentemente se começou a estudar e a publicar resultados de estudos efectuados utilizando OAU's.

Geralmente, os OAU's contêm uma quantidade superior de ácidos gordos livres (Free Fatty Acid - FFA) e de água, dois factores que influenciam a transformação. Assim, é importante perceber a influência destes factores na produção de biodiesel, assim como os diferentes parâmetros relacionados com o processo de produção (catalisador, temperatura, excesso de metanol, quantidade de água de lavagem).

Não menos importante é garantir a qualidade do produto final, uma vez que existem especificações, segundo a Norma Europeia prEN14214, que têm de ser garantidas para que o biodiesel possa ser comercializado (Felizardo, 2003).

A maior parte da energia consumida no Mundo é proveniente do petróleo, do carvão e do gás natural (Figura 1). Seja no sector automóvel, na economia, história, geografia ou política, o petróleo conseguiu infiltrar-se em quase todos os aspectos da vida diária. É uma das *commodities* mais debatidas (e controversas) em que os consumidores se apoiam diariamente.

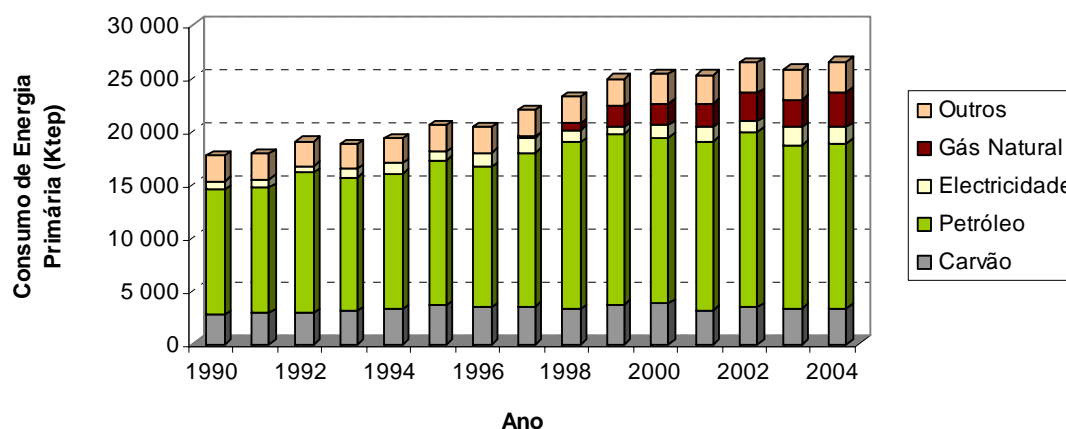


Figura 1. Consumo de energia primária (Ktep) de 1990 a 2004, consoante o combustível usado (David *et al.*, 2007).

Em termos de eficiência energética o sector dos transportes é um dos maiores consumidores de energia em termos mundiais e é totalmente dependente da energia proveniente do petróleo. Neste contexto, os OAU's surgem como uma alternativa para o sector dos transportes que tem sofrido um aumento acentuado.

De acordo com a Direcção-Geral de Geologia e Energia (DGGE), em 2004, o sector dos transportes representava em Portugal, tal como na UE, aproximadamente 40% do consumo final de energia (Figura 2). Em 2004, o sector dos transportes (terrestres) foi o sector de actividade que mais energia consumiu em Portugal, ultrapassando claramente o sector da energia e da indústria, prevendo-se a tendência para aumentar até 2015.

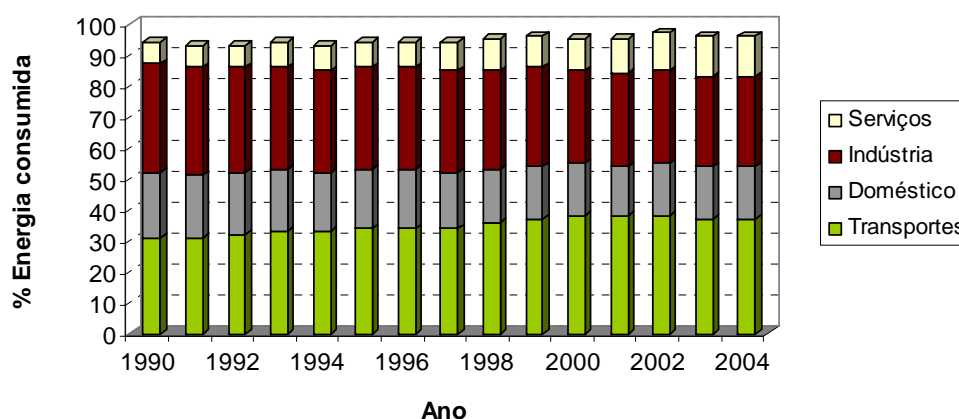


Figura 2. Energia consumida (%), de 1990 a 2004, por sector de actividade (DGGE, 2006).

Em Portugal, a dependência energética do sector dos transportes relativamente ao petróleo é responsável por 35% do consumo total do petróleo importado. As importações de petróleo têm vindo a aumentar ao longo dos anos, apesar de em certas alturas se notar uma ligeira descida, como mostra a Figura 3, entre 1990 e 2004. O preço da gasolina, do gasóleo e de derivados do petróleo tendem a subir e a cada ano o consumo aumenta e as reservas diminuem. O preço do barril de petróleo voltou a ser a principal preocupação do mercado financeiro, pois para além do problema físico, existe o problema político, verificando-se que a cada ameaça de guerra ou crise internacional, o seu preço dispara (David *et al.*, 2007). Contudo, actualmente, o preço do barril do petróleo está em queda, mas há uma grande insegurança e instabilidade relativamente ao preço e às reservas existentes, conforme afirma o Presidente da GALP, Ferreira de Oliveira em entrevista ao Diário Económico (Anexo 1). Assim, com o agravamento da crise no Médio Oriente, há o risco de um novo choque.

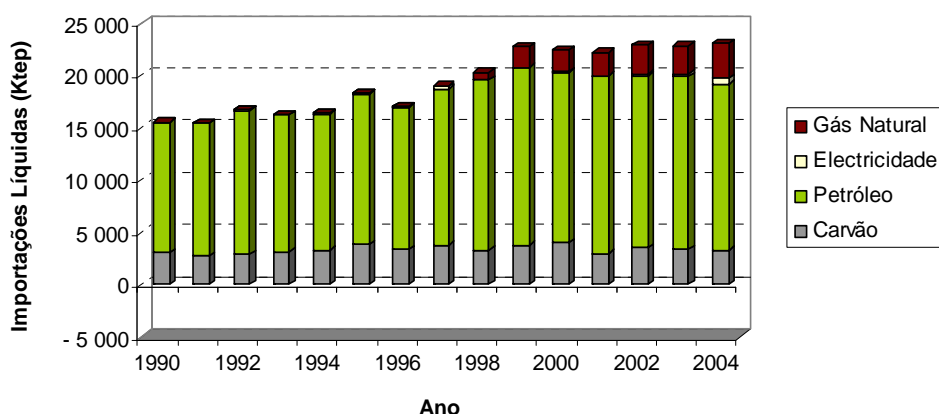


Figura 3. Energia consumida (%), de 1990 a 2004, por sector de actividade (DGGE, 2006).

A nível nacional, e continuando a fazer a análise a 2004, o sector dos transportes é responsável por mais de 28% das emissões totais de CO₂, devidas principalmente ao transporte rodoviário particular que tem vindo a aumentar gradativamente (DGGE, 2006).

Essencialmente de origem fóssil (gasolina e gasóleo), os combustíveis utilizados nos transportes nacionais representam uma forte dependência externa relativamente ao abastecimento energético. De acordo com dados da DGGE, o petróleo representa 98% do consumo energético do sector dos transportes. A Figura 4 apresenta o consumo por tipo de combustíveis no sector dos transportes em Portugal.

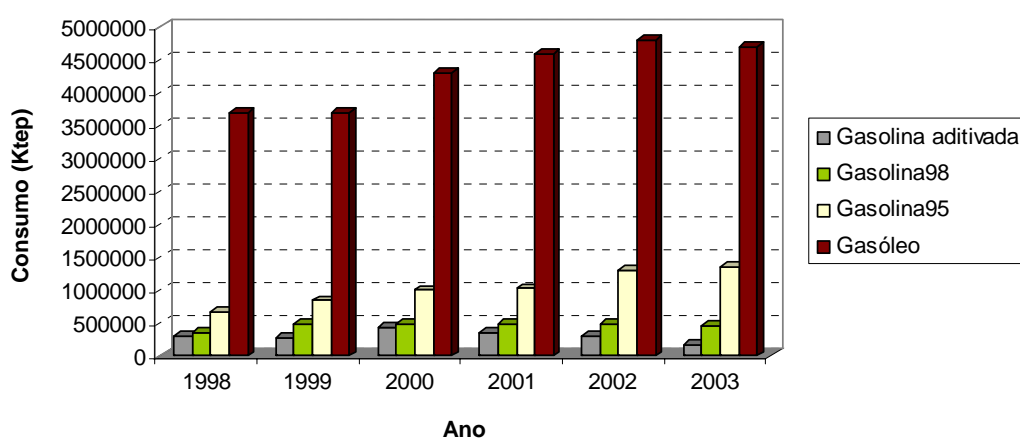


Figura 4. Consumo de combustíveis em Portugal (DGGE, 2006).

Nos últimos anos, é notório o aumento progressivo do consumo de gasóleo, reflectindo o aumento em circulação dos veículos a diesel, face aos veículos a gasolina. O consumo de GPL assim como o de gás natural comprimido, no transporte rodoviário é ainda bastante limitado em Portugal. No entanto, nos últimos anos tem-se assistido a um aumento dos veículos movidos a GPL e a gás natural, este em especial nos transportes públicos rodoviários (DGGE, 2006).

Desde 2001, que a Associação para o Estudo do Pico Petrolífero e do Gás Natural tenta demonstrar que será um problema abastecer o mundo com petróleo enquanto cresce a procura (Alekklett, 2006). Os Estados Unidos da América (EUA), o país mais rico do mundo, têm 5% da população mundial e consomem 25% do petróleo. Porém, a Agência Internacional de Energia (AIE) reduziu as suas perspectivas de consumo mundial de petróleo para o ano de 2008, principalmente nos países desenvolvidos, devido à desaceleração económica antecipada pelo Fundo Monetário Internacional (Tokyo, 2008).

As fontes de energia provenientes dos combustíveis fósseis, além de limitadas têm uma previsão de esgotamento no futuro (Dermibas, 2007).

A excessiva dependência das sociedades actuais, em termos energéticos, e a preocupação crescente com as potenciais alterações climáticas associadas, exige a necessidade de encontrar fontes alternativas de energia, com menores impactes ambientais e rendimentos energéticos idênticos. Assim, a possibilidade de aplicação dos biocombustíveis em motores do ciclo diesel é bastante atractiva tendo em conta o aspecto ambiental, por constituírem uma fonte renovável de energia e permitirem a redução da dependência relativamente às importações do petróleo (Felizardo, 2003).

Em suma, torna-se cada vez mais necessário proceder a uma racionalização do consumo de fontes energéticas e fazer uso prioritário de energias renováveis, pelo que o objectivo do presente trabalho é estudar a problemática da utilização dos OAU's para a produção de biodiesel e o desenvolvimento de um processo de produção adequado.

Neste sentido, efectuou-se uma sistematização, análise e discussão da extensa e diversa informação que existe disponível sobre o tema acima referido, incluindo as tecnologias para produção de biodiesel a partir de óleos vegetais usados, disponíveis no mercado.

Na fase seguinte planeou-se um estudo preliminar de transformação de OAU's para obtenção de biocombustíveis. Começou-se a trabalhar com ácido oleico, testando a sua transformação enzimática no éster metílico correspondente, avaliando o rendimento desta transformação em função de vários parâmetros experimentais. A fase seguinte consistiria em aplicar as mesmas condições para os OAU's, contudo o tempo não possibilitou avançar para esse estudo. Fica a sugestão para um trabalho futuro. Por fim, procedeu-se à identificação do potencial de utilização de biodiesel e os impactes que daí podem advir, principalmente ao nível do ambiente.

I. 1 BIOCOMBUSTÍVEIS

Tendo em conta a vertente ambiental, Portugal deverá procurar cumprir o estabelecido no *Protocolo de Quioto*, através do qual se comprometeu, em conjunto com os restantes Estados Membros da UE, a proceder a uma redução global dos GEE. Foram definidas abordagens específicas para cada Estado Membro, no sentido de cumprir o objectivo comunitário de redução de, pelo menos 5% no período de 2008-2012, relativamente aos níveis registados em 1990 (Fernandes *et al.*, 2004). Assim, tendo em conta a necessidade do cumprimento do presente Protocolo e a estimativa de um aumento de 50% das emissões relativas ao sector dos transportes, no período de 1990 a 2010, a UE começou a procurar alternativas ao uso exclusivo de combustíveis rodoviários baseados no petróleo, nomeadamente da gasolina e do gasóleo (Agência Internacional de Energia, 2008).

Um dos instrumentos apontados como susceptíveis de permitir uma redução, principalmente ao nível do sector dos transportes, dos gases nocivos ao ambiente e, simultaneamente, da excessiva dependência face às importações petrolíferas, os seus custos energéticos e os benefícios de natureza social, ambiental e estratégica, resultantes da sua utilização, foi a substituição dos combustíveis fósseis por combustíveis alternativos (Fernandes *et al.*, 2004). Os combustíveis alternativos podem ser obtidos a partir da conversão de energia a partir de diferentes fontes de biomassa.

A **biomassa** é a matéria orgânica, de origem vegetal ou animal, que pode ser utilizada como fonte de energia e é, depois do Sol, uma das mais antigas fontes energéticas, utilizada pelo Homem. Durante milhares de anos foi a única fonte de energia disponível à população, uma vez que não havia conhecimento científico para a exploração de outros recursos. Num fogão a lenha ou numa fogueira, a madeira queimada é um combustível de biomassa.

A biomassa é a única energia renovável que pode ser convertida em combustíveis gasosos, líquidos ou sólidos, por meio de tecnologias de conversão adequadas (Silva, 2007 e DGGE, 2008). Existem diversas fontes de biomassa, possibilitando a sua divisão em quatro categorias, de acordo com a sua origem (Malças, 2005):

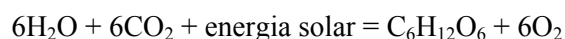
1. **Culturas para fins energéticos** – colheitas cultivadas principalmente para a produção de energia, como por exemplo plantas oleaginosas (colza, palma, soja e girassol), cereais (trigo e milho) e produtos agrícolas ricos em açúcar (cana de açúcar, beterraba sacarina, etc.);
2. **Resíduos agrícolas e florestais** – resíduos gerados na colheita de cereais e no corte de árvores, tais como a palha e os resíduos de madeira (desperdícios naturais). Este grupo de “subprodutos” é especialmente adequado para a reciclagem energética, porque reduz os custos de produção dos produtos principais e proporciona um aumento do rendimento da cadeia de cultivo;
3. **Subprodutos orgânicos** – o processamento da biomassa origina um grupo adicional de subprodutos, que incluem os resíduos orgânicos, os efluentes da agro-pecuária e os resíduos do processamento industrial da madeira e de fibras vegetais. Estes subprodutos podem ser sujeitos a uma reciclagem energética, conduzindo a um aumento da sua utilidade e assegurando a sustentabilidade ambiental de parte do processo produtivo;

4. **Resíduos orgânicos** – estes incluem os resíduos domésticos e as lamas dos efluentes domésticos e industriais, como por exemplo, os resíduos resultantes da produção alimentar.

A poucos passos de uma crise energética, com a previsão do fim das reservas de petróleo e carvão mineral, a energia eléctrica, também cada vez mais escassa, e a energia nuclear um tanto perigosa, torna-se uma questão vital a busca por fontes alternativas de energia, estando a ser realizados inúmeros esforços para que seja possível obter o máximo de energia da biomassa (Silva, 2007). A utilização da biomassa no sector da energia, desde o aquecimento até ao fornecimento de combustíveis para os transportes, as vantagens de um armazenamento seguro e a possibilidade de integração de fornecedores locais de combustíveis, nomeadamente empresas agrícolas e florestais, oferece um vasto campo de aplicações sustentáveis (Bioenergia, 2004).

I.1.1 PROCESSO DE TRANSFORMAÇÃO DA ENERGIA

Através da fotossíntese, as plantas transformam a energia proveniente da luz do sol em energia química, que mais tarde pode ser convertida em calor, combustível ou electricidade. Quimicamente, a fotossíntese é representada de acordo com o esquema abaixo (Silva, 2007):



Se o processo de transformação da biomassa em energia for executado de maneira eficiente e controlada, a queima resultará em água (H_2O) e dióxido de carbono (CO_2), além da própria energia. Devido a este motivo, a biomassa é considerada uma fonte totalmente renovável e, se empregada da forma correcta, não-poluente. Produzida eficientemente, a biomassa também pode representar uma parcela significativa da energia total produzida num país (Silva, 2007).

Actualmente, utilizam-se principalmente quatro formas de conversão da biomassa em energia: a pirólise, a gaseificação, a combustão e a co-combustão (Silva, 2007). Seja qual for o processo utilizado para a conversão da biomassa em energia, as substâncias carburantes, líquida ou gasosa, produzidas a partir da biomassa designam-se por **biocombustíveis** (DL N.º 62/2006).

A utilização de biocombustíveis tem como finalidade o aproveitamento da energia libertada no decorrer da sua utilização, sob três formas distintas e fundamentais: energia calorífica, energia mecânica e energia eléctrica. No presente trabalho refere-se apenas a energia mecânica, uma vez que se trata da forma de energia inerente ao mecanismo dos motores de combustão veiculares e,

consequentemente, aplicável ao sector dos transportes. A energia mecânica é produzida por meio de geradores de calor e energia, como as máquinas a vapor, sendo o combustível líquido ou gasoso inflamado nos cilindros de um motor de combustão. A expansão da mistura combustível/ar, causada pela combustão, é convertida em energia e o calor produzido no processo é dissipado para o ambiente através de um sistema de arrefecimento (Bioenergia, 2004).

Os tipos de motor que têm prevalecido no sector dos transportes, podem distinguir-se em motores de explosão, alimentados a gasolina, e motores de ignição por compressão, alimentados a gasóleo. Em ambos os motores, os biocombustíveis podem ser utilizados em substituição dos combustíveis convencionais ou em mistura com eles, desde que respeitem as especificações de qualidade para os transportes em vigor no país (por exemplo, na Europa, em conformidade com as normas comunitárias EN 228 e EN 590 que estabelecem as especificações técnicas aplicáveis aos combustíveis para transportes) e os requisitos dos motores. A variedade de biocombustíveis permite a existência de diversas utilizações, em função das características do combustível em questão. Aqueles biocombustíveis são combustíveis líquidos ou gasosos, que podem ser usados puros ou em concentração elevada (combinados) em derivados do petróleo; e líquidos derivados de biocombustíveis, como o bio-ETBE (Bioenergia, 2004 e DL N.º 62/2006).

No âmbito do Decreto-lei (DL) n.º 62/2006 de Portugal (DL que transpõe para a Directiva N.º 2003/30/CE de 8 de Maio de 2003 e cria mecanismos para promover a colocação no mercado de quotas mínimas de biocombustíveis), os biocombustíveis considerados para mistura/substituto da gasolina são:

1. **Bioetanol:** Álcool etílico (etanol) produzido a partir da fracção biodegradável de resíduos e/ou biomassa, tais como, a cana-de-açúcar, a beterraba, e a partir da fermentação e destilação de cereais, entre outros, para utilização como biocombustível. É a designação dada ao etanol quando, para a sua obtenção, é utilizada biomassa como matéria-prima;
2. **Biometanol:** Metanol produzido a partir de biomassa para utilização como biocombustível. O biometanol é obtido através de um processo de síntese a partir do gás natural ou ainda a partir da madeira através de um processo de gaseificação;
3. **Bio ETBE (Bioéter Etil-Ter-Butílico):** Composto oxigenado obtido a partir do bioetanol. A síntese é feita por aquecimento, na presença de um catalisador;

4. **Bio MTBE (Bioéter Etil-Ter-Metílico):** Composto derivado do biometanol. O MTBE é produzido pela reacção química do metanol e do isobutileno na presença de um catalisador;
5. **Biogás:** Gás combustível, constituído predominantemente por uma mistura de dióxido de carbono e metano, obtido a partir da fermentação anaeróbia de biomassa e/ou da fracção biodegradável de resíduos que pode ser purificado até à qualidade do gás natural, para utilização como biocombustível;
6. **Biohidrogénio:** Hidrogénio produzido a partir de biomassa e/ou da fracção biodegradável de resíduos, para utilização como biocombustível;
7. **Bioéter dimetílico:** Éter dimetílico produzido a partir de biomassa, em particular a partir de biometanol, para utilização como biocombustível;
8. **Biocombustíveis sintéticos:** Hidrocarbonetos sintéticos ou misturas de hidrocarbonetos sintéticos produzidos a partir de biomassa.

Do mesmo modo, são considerados biocombustíveis para mistura/substituto do gasóleo (DGGE, 2008):

1. **Biodiesel:** Éster metílico ou etílico produzido a partir de óleos vegetais ou animais, *in natura* ou residuais, com qualidade de combustível para motores diesel, para utilização como biocombustível;
2. **Óleo vegetal puro:** Óleo vegetal, natural ou refinado, produzido a partir de oleaginosas por pressão, extracção ou processos comparáveis, mas quimicamente inalterado, quando a sua utilização for compatível com o tipo de motores e os respectivos requisitos relativos a emissões.

Os biocombustíveis mais utilizados são o biodiesel, usado para mistura ou como substituto do gasóleo; o bioetanol e o bio-ETBE (bioéter etil-ter-butílico), ambos utilizados para mistura ou substitutos da gasolina (Galp Energia, 2004).

A utilização destes combustíveis de origem biológica tem vindo a ser promovida na Comunidade Europeia, uma vez que, face a outras formas de energia alternativa, os biocombustíveis apresentam vários benefícios de natureza económica (redução da factura energética, promoção de actividades adequadas para criação de riqueza local), social (criação de empregos, fixação de populações, combate à desertificação), estratégica (diminuição da dependência energética, promoção dos recursos energéticos endógenos) e ambientais (redução da emissão de dióxido de carbono favorecendo o cumprimento dos compromissos da UE no quadro do *Protocolo de Quioto*, redução do consumo de combustíveis fósseis).

As diferentes matérias-primas (MP's) usadas para a produção de biodiesel podem dar origem a diferentes gerações, nomeadamente à primeira e à segunda geração.

Os biocombustíveis de primeira geração utilizam MP's destinadas ao consumo humano, como por exemplo, o óleo de palma, colza, soja, girassol, entre outros. Ao utilizar MP's destinadas à alimentação, as reservas de alimentos disponíveis para satisfazer as necessidades básicas do Homem estão a diminuir. Embora haja um aumento das culturas agrícolas, existe uma maior procura de MP e a oferta não é suficiente, contribuindo desta forma para o aumento dos preços dos produtos alimentares (Davis, 2006 e Júnior, 2006).

Na segunda geração, para a produção de biodiesel recorre-se ao uso de MP's que não se destinam à alimentação, como biomassa residual linhocelulósica (palhas, caules e material de poda) (Davis, 2006 e Júnior, 2006). No caso das MP's que não se destinam à alimentação, deverá haver um desenvolvimento tecnológico, de forma a reduzir os custos de produção de biodiesel e a aumentar o aproveitamento das MP's usadas, pois estes biocombustíveis revelam menores impactes do ponto de vista ambiental (Porfírio, 2006).

Este tipo de biomassas não são só solicitadas para a produção de biodiesel, mas também para outros tipos de energias alternativas, como é o caso das centrais termoeléctricas de biomassa e os *pellets* utilizados para aquecimento. Contudo, à semelhança do que acontece com os biocombustíveis de primeira geração, não existe biomassa suficiente para todas as energias alternativas. Deste modo, verifica-se que as quantidades de biodiesel exigidas não se conseguem obter só pela primeira ou segunda geração, tendo que existir uma boa articulação de ambas, de forma a haver uma sustentabilidade com outras formas de energia renovável, como a eólica, a solar, ondas, entre outras.

Neste estudo focar-se-á mais a fundo o **biodiesel**, um dos mais importantes biocombustíveis. Mundialmente, a produção de biodiesel pela primeira geração encontra-se mais estudada relativamente à de segunda geração. Em Portugal, a produção de biodiesel é apenas de primeira geração, onde se destaca o processo de transesterificação.

I. 2 ENQUADRAMENTO LEGAL

Em todo o mundo, incontáveis actos legislativos e marcos regulatórios têm procurado auxiliar no avanço em direcção à ampla difusão e aplicação prática do uso de biocombustíveis. Assim, no presente subcapítulo faz-se um enquadramento legal do que existe actualmente para a produção de Biocombustíveis em Portugal e na UE.

O sector dos transportes é responsável por mais de 30% do consumo final de energia na Comunidade e encontra-se em expansão, tendência que, tal como acontece com as emissões de dióxido de carbono, deverá acentuar-se (Directiva N.º 2003/30/CE).

No livro branco da Comissão, intitulado «A política europeia de transportes no horizonte 2010: a hora das opções», parte-se do pressuposto de que, entre 1990 e 2010, as emissões de CO₂ com origem no sector dos transportes sofrerão um aumento de 50 %, passando a 1 113 milhões de toneladas, fenómeno pelo qual são sobremaneira responsáveis os transportes rodoviários, aos quais são imputadas 84 % das emissões de CO₂ originadas pelos transportes. Por razões ecológicas, no livro branco exige-se, por conseguinte, a diminuição do grau de dependência do petróleo (presentemente de 98 %) por parte do sector dos transportes através da utilização de combustíveis alternativos, como os biocombustíveis.

Deste modo, e para cumprir os objectivos definidos no *Protocolo de Quioto*, relativamente às emissões de gases com efeito de estufa, às alterações climáticas, e à segurança do aprovisionamento energético, a UE adoptou alguma legislação, a fim de reduzir a dependência das importações de energia e influenciar o mercado dos combustíveis no sector dos transportes e, assim, a segurança do abastecimento energético a médio e longo prazo. Além disso, os biocombustíveis, em estado puro ou em mistura, podem, em princípio, ser utilizados nos veículos automóveis existentes e usar a infra-estrutura de distribuição de combustível actualmente instalada. Na avaliação sobre a utilização de biocombustíveis e de outros combustíveis renováveis deve ter-se sempre em conta os aspectos económicos e ambientais e o impacto que pode causar ao meio ambiente. Além disto, é necessário considerar a rentabilidade das medidas adoptadas; a perspectiva do ciclo de vida dos biocombustíveis e de outros combustíveis renováveis; e a avaliação das incidências diferenciadoras da utilização de biocombustíveis e outros combustíveis renováveis em matéria de alterações climáticas e do seu impacto sobre a redução das emissões de CO₂.

Destaca-se o Decreto-lei (DL) N.º 62/2006 que transpõe para a legislação nacional a Directiva 2003/30/CE de 8 de Maio de 2003, e esta, por sua vez, estabelece as orientações relativas à "promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes"; e o Decreto-lei N.º 66/2006 que estabelece a isenção fiscal para os biocombustíveis. A Directiva 2003/96/CE de 27 de Outubro de 2003 "reestrutura o quadro comunitário de tributação

dos produtos energéticos e da electricidade" e permite a cada estado membro estabelecer isenções e reduções fiscais nos produtos energéticos. Ao nível do imposto sobre produtos petrolíferos e energéticos (ISP), existe a Portaria 3-A/2007, de 2 de Janeiro, que altera as taxas unitárias deste imposto e estabelece o seu valor de isenção, e a Portaria 1391-A/2006 que fixa os procedimentos de autorização de concessão de isenção do mesmo.

Neste contexto, e de acordo com o **Decreto-Lei N.º 62/2006 de 21 de Março**, é importante promover uma série de medidas, entre as quais a produção e a utilização de biocombustíveis e de outros combustíveis renováveis¹ no espaço comunitário para cumprir os objectivos acima citados, no âmbito do desenvolvimento sustentável² da Comunidade Europeia.

O DL N.º 62/2006, de 21 de Março, que transpõe a **Directiva N.º 2003/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio**, relativa à promoção e à utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes, insere-se na estratégia da UE de, até ao ano de 2020, substituir 20% dos combustíveis derivados do petróleo usados no transporte rodoviário por biocombustíveis ou combustíveis alternativos. Assim, o DL N.º 62/2006 visa e cria mecanismos para promover a colocação no mercado de quotas mínimas de biocombustíveis, em substituição dos combustíveis fósseis. Este DL veio dar expressão a uma das medidas contempladas na Resolução do Conselho de Ministros N.º 169/2005, de 24 de Outubro, que aprova a Estratégia Nacional para a Energia, no que respeita à linha de orientação política sobre reforço das energias renováveis que visa a introdução de biocarburantes em Portugal, em particular no sector dos transportes.

Acresce que a utilização de OAU's e gorduras animais para a produção de biocombustíveis apresenta-se como sendo uma alternativa ecológica à sua eliminação, alternativa que é relevante para os pequenos produtores dedicados, que utilizam resíduos biológicos como MP para a produção de biocombustíveis.

O presente DL é aplicável aos produtores de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis, às entidades responsáveis pela sua introdução no consumo, aos retalhistas de combustíveis, bem como às entidades que utilizam biodiesel em frotas de transportes públicos.

O controlo da aplicação do DL N.º 62/2006 compete à DGGE, cabendo-lhe, nomeadamente, a recolha da informação sobre o cumprimento do DL e a evolução da utilização de biocombustíveis; assim como a elaboração de relatórios anuais com esta informação, o tratamento

¹ Segundo o DL N.º 62/2006, «Outros combustíveis renováveis» são aqueles que não são biocombustíveis, e que são obtidos a partir de fontes de energia renováveis, tal como se encontram definidas na Directiva N.º 2001/77/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Setembro, utilizados para efeitos de transporte.

² Desenvolvimento Sustentável consiste em satisfazer as necessidades do presente sem comprometer a capacidade das futuras gerações satisfazerem suas próprias necessidades.

dos dados recolhidos e a sua publicitação. Sem prejuízo das competências próprias de outras entidades, a fiscalização do cumprimento do presente DL é da competência da Autoridade de Segurança Alimentar e Económica (ASAE). O mesmo decreto ainda refere que, sempre que as percentagens de biocombustíveis em mistura com derivados de petróleo, excedam o valor de 5% de ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME - Fatty Acid Methyl Ester) ou 5% de bioetanol, é obrigatória a respectiva inscrição nos equipamentos de abastecimento dos postos de venda de combustíveis. Quando há utilização de biocombustível em mistura com o gasóleo em percentagens superiores a 5% em veículos não adaptados, é obrigatório o controlo dos efeitos da sua utilização no ambiente, nomeadamente no que se refere às emissões para a atmosfera.

A **Directiva N.º 2003/30/CE** apresenta uma importância apenas subsidiária para os óleos alimentares usados. Esta Directiva estabelece que, em cada Estado membro, incluindo Portugal, seja colocado no mercado uma proporção mínima de biocombustíveis de acordo com as metas indicativas nacionais de quotas mínimas de biocombustíveis, calculada com base no teor energético (poder calorífico inferior de um combustível), tendo como valores de referência até aos finais de 2005 e 2010, respectivamente, 2% e 5,75 % de toda a gasolina e gasóleo utilizado nos transportes.

Dos biocombustíveis considerados na referida directiva, destaca-se o biodiesel como uma alternativa ao diesel para uso em motores de ignição por compressão que, como já foi referido, pode ser produzido a partir de OAU's, o que reflecte uma das suas vantagens. Contudo, os combustíveis alternativos só poderão penetrar no mercado se tiverem uma disponibilidade generalizada e forem competitivos. O método óptimo para aumentar a parte dos biocombustíveis nos mercados nacionais e comunitário depende da disponibilidade de recursos e matérias-primas, das políticas nacionais e comunitárias de promoção dos biocombustíveis e das disposições fiscais, bem como do envolvimento adequado de todos os intervenientes/partes interessadas.

Segundo o mencionado no **DL N.º 66/2006, de 22 de Março**, os custos inerentes à produção dos biocombustíveis ainda são mais elevados do que os referentes aos combustíveis convencionais (gasolina e gasóleo) que pretendem substituir, tornando-se, desta forma, não competitivos, se colocados em condições de igualdade no mercado. Considera-se, por isso, que para assegurar o cumprimento dos compromissos assumidos por Portugal com a adopção da Directiva N.º 2003/30/CE, bem como dos compromissos nacionais decorrentes do *Protocolo de Quioto*, nomeadamente das disposições constantes do Programa Nacional para as Alterações Climáticas (PNAC), deverão ser tomadas medidas para promover o mercado dos biocombustíveis, nomeadamente a redução da carga fiscal incidente sobre os biocombustíveis e, em particular, no que se refere ao ISP. Em meados de Junho de 2004, o governo aprovou o PNAC no qual propõe um pacote de medidas adicionais para procurar reduzir o crescimento das emissões de dióxido de carbono para a atmosfera, ou seja, do consumo de combustíveis fósseis. Do conjunto de medidas

preconizadas pelo PNAC, relevam pelo maior número e maior peso global, as que incidem no sector dos transportes. Com efeito, este sector deveria assegurar pelo menos 40% do esforço de redução de emissões espectáveis do conjunto de todas as medidas adicionais. Além do PNAC, ainda há o Plano Nacional de Atribuição de Licenças de Emissão (PNALE), que integram medidas e instrumentos de mercado aplicáveis aos processos energéticos. Tem sido esta a solução que tem vindo a ser adoptada por outros países da UE.

De acordo com este DL, as medidas de promoção da utilização dos biocombustíveis têm que incluir a isenção, ou aplicação de taxas reduzidas, aos produtos tributáveis abrangidos por este decreto-lei. Estão isentos, total ou parcialmente, os biocombustíveis, puros ou quando incorporados na gasolina e no gasóleo. O montante da isenção não pode ser superior ao montante do imposto devido correspondente à percentagem de incorporação dos biocombustíveis nos produtos elegíveis para beneficiar da referida isenção. O valor da isenção para os biocombustíveis é definido em função dos preços dos biocombustíveis ou das suas matérias-primas e dos combustíveis fósseis que pretendem substituir, de forma a não conduzir a uma sobrecompensação dos custos adicionais associados à produção dos biocombustíveis. Este valor de isenção prevista é fixado por portaria entre o limite mínimo de 280€ e o máximo de 300€, por cada 1000 L.

A isenção é concedida aos operadores económicos, por um período máximo de seis anos, mediante procedimento de autorização ou concurso, cujos termos são definidos por portaria, tendo em consideração, nomeadamente, critérios de fornecimento sustentado do biocombustível mediante contratos plurianuais, de manutenção de reservas de segurança e de incorporação, a prazo, de percentagens mínimas de utilização de produção agrícola endógena, em particular a proveniente de regiões abrangidas pelo Programa de Recuperação de Áreas e Sectores Deprimidos da Economia, segundo a Resolução do Conselho de Ministros N.º 11/2004, de 22 de Janeiro.

A autorização ou o concurso fixa, para cada operador económico, as quantidades de biocombustíveis passíveis de isenção, durante o respectivo prazo de vigência, devendo o total das quantidades a isentar em cada ano não exceder 2% em 2006, 3% em 2007 e 5,75% entre 2008 e 2010 (média anual), correspondentes à percentagem do total anual da gasolina e do gasóleo rodoviário introduzidos no consumo do ano anterior. Os pequenos produtores dedicados beneficiam de isenção total de imposto sobre os produtos petrolíferos e energéticos até ao limite máximo global de 15 000 t (DL N.º 66/2006).

É também de referir a criação da **Directiva 2003/96/CE, de 27 de Outubro de 2003**, que permite aos Países Membros a aplicação de uma redução ou isenção de imposto especial de consumo sobre os biocombustíveis comercializados, na sua forma pura ou em mistura.

Uma das medidas adoptadas pela CE para cumprimento do *Protocolo de Quioto* consiste na criação de um instrumento de cariz obrigatório que é regulamentado pela **Directiva 2003/87/CE**

de 13 de Outubro de 2003 – Regime de Comércio de Licenças de Emissão de Gases com Efeito de Estufa. De acordo com esta Directiva as instalações que realizem qualquer actividade da qual resulte a emissão de GEE têm que ser detentores de um título de emissão de GEE, emitido pela autoridade competente (Fernandes *et al.*, 2004). Neste processo será atribuída uma quantidade fixa de licenças de emissão de GEE, expressas em toneladas de CO₂, a cada um dos 25 Estados Membros da UE, cuja quantidade total de licenças representará o número total de toneladas de CO₂ que poderá ser emitido pelas instalações participantes. Será ainda exigido a cada instalação que realize a monitorização das suas emissões e que as comunique a uma autoridade competente. Caso haja uma diferença entre a quantidade de licenças atribuída e as emissões verificadas, as instalações poderão adquirir ou vender licenças em qualquer parte da UE a um determinado preço por cada tonelada de CO₂. Desta forma, pretende-se que os Estados Membros limitem as emissões provenientes do sector energético e industrial através da atribuição de licenças, permitindo o desenvolvimento posterior de um mercado eficiente e a redução efectiva das emissões (Instituto do Ambiente, 2008).

Para além disso, existe o sistema das Taxas de Carbono, definidas no âmbito do PNAC, aplicável ao sector dos transportes que deverá assegurar o cumprimento dos seguintes objectivos: garantir a universalidade dos princípios do poluidor-pagador; funcionar como um instrumento para a utilização racional de energia nas empresas não abrangidas pelo Comércio Europeu de Licenças de Emissão (CELE) e proporcionar a criação de receitas para o co-financiamento dos instrumentos usados na redução das emissões de GEE.

No que respeita à legislação aplicável aos OAU's, estes são catalogados como resíduos não perigosos, de acordo com a Lista Europeia de Resíduos (Código LER 20 01 25 – Óleos e gorduras alimentares), aprovada pela Portaria N.º 209/2004, de 3 de Março. Em Portugal, face à legislação actual referida, o produtor é responsável pelos resíduos produzidos e pela atribuição do respectivo destino final. No entanto, ao nível autárquico qualquer estabelecimento pode ser licenciado sem uma provisão para entrega de resíduos deste tipo a uma entidade certificada para a sua recolha. De acordo com a Lei vigente em Portugal, é proibido lançar este tipo de resíduo no esgoto, porém não se verifica a existência de um sistema de recolha obrigatório e não existe qualquer fiscalização sobre o seu destino final. Apesar da responsabilidade da atribuição de um destino adequado aos OAU's ser do produtor, este desconhece esse facto e estes resíduos acabam por ser lançados para o esgoto. Por outro lado, não estão operacionalizados os meios para fiscalização destas descargas, sendo detectada a sua existência pela contaminação dos filtros de gorduras das Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR's) (Felizardo, 2003).

Uma vez que, actualmente, não existe legislação específica relativa aos OAU's, é importante evidenciar alguns instrumentos legislativos. O Despacho N.º 9627/2004 (2.ª Série), de

16 de Abril de 2004, relativo ao modelo do registo trimestral para produtores de óleos minerais usados foi revogado pela Portaria N.º 1408, de 18 de Dezembro. Não obstante, salienta-se que, na medida em que o diploma mencionado regulamentava exclusivamente os óleos minerais, a gestão dos OAU's encontrava-se claramente excluída do respectivo âmbito. Deste modo, e tendo em conta que não existe legislação específica relativa ao fluxo de OAU's, a sua gestão obedece ao disposto no **Decreto-Lei N.º 178/2006, de 5 de Setembro**, que estabelece as regras a que fica sujeita a gestão de resíduos. Este compreende toda e qualquer operação de recolha, transporte, armazenagem, triagem, tratamento, valorização e eliminação. Este instrumento legal consagra como objectivos gerais da gestão a preferência pela prevenção ou redução da produção ou nocividade dos resíduos, nomeadamente através da reutilização ou da alteração dos processos produtivos, por via da adopção de tecnologias mais limpas, bem como da sensibilização dos agentes económicos e dos consumidores. No que se refere ao aspecto particular do transporte a **Portaria N.º 335/97, de 16 Maio**, fixa as regras de transporte de resíduos dentro do território Nacional e as entidades autorizadas.

No que respeita à declaração de resíduos produzidos, deverá ser tido em conta a obrigatoriedade de preenchimento dos mapas integrados de registos de resíduos pelas entidades com actividade industrial, de acordo com o preceituado pelo DL N.º 178/2006 e pela Portaria N.º 1408, de 18 de Dezembro, com as alterações introduzidas pela Portaria N.º 320/2007, de 23 de Março.

É de referir que a aplicação do DL N.º 62/2006 não prejudica a execução do disposto no DL N.º 178/2006, que, atendendo à protecção da saúde humana e do ambiente, define o regime da gestão de resíduos.

Deve-se promover a investigação e o desenvolvimento tecnológico no domínio da sustentabilidade dos biocombustíveis.

Legislação/Políticas dos Transportes

No seio da actual UE, as questões ambientais relacionadas com os transportes tem vindo a acentuar-se progressivamente, no sentido de as estudar adequadamente e de adoptar políticas e medidas que permitam reduzir o impacto dos transportes sobre o ambiente.

O automóvel é de facto um factor desqualificador da qualidade do ar e constitui, por isso, uma das áreas prioritárias de intervenção nas estratégias de desenvolvimento sustentável dos países comunitários.

Até à data, a UE tem desempenhado um papel fundamental na fixação dos requisitos ambientais para o sector dos transportes (normas técnicas e de combustíveis). Para além da introdução de novos requisitos legais, tecnologicamente exigentes para os produtos, o desafio está na concepção de novos sistemas de transporte, incluindo a reorganização das infraestruturas, de modo a satisfazer as exigências de mobilidade de forma mais sustentável. Será igualmente necessário desenvolver esforços no sentido de incentivar a diminuição da necessidade global de mobilidade.

Os principais compromissos da UE e de Portugal na procura e consolidação do desenvolvimento sustentável, nos transportes são o Livro Branco, o TERM, o Livro Verde, o Protocolo de Quioto e o Programa E4.

Em Setembro de 2001a UE adoptou o Livro Branco intitulado, “A Política Europeia de Transportes no Horizonte de 2010”, o qual coloca como tema central a satisfação das necessidades dos utilizadores e propõe um conjunto alargado de medidas para alcançar os objectivos identificados para o sector. Esta iniciativa constituiu a primeira contribuição prática para a estratégia de desenvolvimento sustentável, adoptada no Conselho Europeu. Este documento salienta a necessidade de integração dos transportes no desenvolvimento sustentável e refere a importância da repartição e reequilíbrio dos modos de transporte, especialmente no que diz respeito ao transporte rodoviário, que representa 84% das emissões de CO₂ atribuíveis aos transportes. Este documento apresenta cerca de 60 propostas e visa sustentar a revisão da Política Comum de Transportes, propondo três alternativas de abordagem no sentido de quebrar a ligação entre o crescimento económico e o crescimento da mobilidade:

- 💡 Redefinição da política de preços do transporte rodoviário isoladamente (eficiência);
- 💡 Redefinição da política de preços do transporte rodoviário promovendo paralelamente a eficiência dos restantes modos;
- 💡 Definição de uma política de transportes integrada (recuperar as partições modais dos transportes não rodoviários).

O TERM – Transport and Environment Reporting Mechanism é um relatório de indicadores sobre a integração Transportes/Ambiente, como procedimento de avaliação científica de progresso para o apoio das medidas a incrementar. Participam várias entidades como a Agência Europeia do Ambiente (AEA), e a Eurostat. O objectivo principal do TERM é portanto monitorizar o progresso e a eficácia das estratégias integradas dos transportes e do ambiente com base num conjunto central de indicadores. Os indicadores do TERM foram seleccionados e agrupados de forma a abordarem sete questões-chave:

1. Desempenho ambiental do sector dos transportes;
2. Progressos ao nível da gestão da procura de transportes e da melhoria do equilíbrio entre os vários modos de transporte;
3. Coordenação entre o ordenamento do território e o planeamento dos transportes;
4. Capacidade das infra-estruturas de transporte existentes;
5. Sistema de formação de preços adequados;
6. Utilização de tecnologias mais avançadas;
7. Instrumento de gestão e monitorização ambiental empregue no sector dos transportes.

O Livro Verde da Comissão, intitulado “Para uma Estratégia Europeia de Segurança do Abastecimento Energético”, insiste na importância de inverter a tendência do consumo de combustíveis, estabelecendo uma intervenção política nos transportes. Atendendo a que no consumo de energia 40% correspondem ao sector dos transportes, o qual é, paralelamente, responsável por 28% das emissões de CO₂, o Livro Verde fixa ainda como objectivo a substituição de 20% dos combustíveis convencionais por combustíveis alternativos no sector dos transportes rodoviários até 2020.

O Protocolo de Quioto tem por objectivo que os países industrializados e as economias em transição (signatários da Convenção-Quadro da ONU sobre Alterações Climáticas) atinjam uma redução média de 5,2 % das emissões dos GEE em toda as actividades económicas até 2008-2012, face aos níveis de 1990. Atendendo à evolução recente de crescimento do sector dos transportes, reduzir de maneira significativa as emissões de CO₂ no sector dos transportes rodoviários nos países da OCDE de forma a contribuir proporcionalmente para as reduções globais de CO₂.

O Programa E4 – Eficiência Energética e Energias Endógenas aponta algumas medidas de eficiência energética para os transportes, que se enquadram perfeitamente no desenvolvimento e promoção da utilização de biocombustíveis:

- 💡 Renovação de frotas de veículos para motores mais eficientes e que permitam a utilização de combustíveis menos poluentes (por exemplo, Biodiesel, etanol, gás natural, hidrogénio);
- 💡 Promoção de alterações modais a nível de utilização racional dos transportes (transporte colectivo, rodoviário e ferroviário) e desenvolvimento de sistemas de transporte colectivos energeticamente eficientes e limpos.

II ÓLEOS ALIMENTARES USADOS

De acordo com a Lista Europeia de Resíduos (LER), Portaria N.º 209/2004, de 3 de Março, os OAU's são classificados como resíduos não perigosos, uma vez que se degradam naturalmente, oxidando-se, em maior ou menor grau, quando expostos ao ar. Porém, apesar de serem considerados resíduos não perigosos, os OAU's quando lançados para os esgotos, rede hídrica e solos provocam poluição das águas e dos solos.



Como foi referido anteriormente, a detecção de descargas de óleo para a rede de esgoto é detectada somente pela contaminação dos filtros de gorduras das ETAR's, devido à ausência de meios para efectuar a fiscalização. Tal facto origina trabalhos a jusante, de correcção, quando deveriam ser a montante, de prevenção. Esta contaminação provoca a obstrução dos filtros, o que é um obstáculo ao óptimo funcionamento da ETAR (Felizardo, 2003). Na realidade, esta descarga tem como consequência o aumento dos níveis de CBO (carência bioquímica de oxigénio), CQO (carência química de oxigénio) e de SST (sólidos suspensos totais) nas águas residuais a tratar. O aumento destes parâmetros dificulta o desempenho/funcionamento eficiente das ETAR's, pelo simples facto do aumento da concentração destes parâmetros conduzir a um considerável consumo de energia no desempenho das mesmas, além de implicarem manutenções e limpezas mais frequentes nos equipamentos de separação de óleos e gorduras. A rede de esgotos também é afectada, pois parte do óleo adere às paredes e absorve outras substâncias, reduzindo o diâmetro das tubulações e prejudicando o transporte do esgoto. Tal situação provoca o aumento da pressão e dos vazamentos, diminuindo a vida útil e provocando o completo entupimento da rede. Além disso, a presença de óleos e gorduras nos efluentes de águas residuais provoca um ambiente desagradável com graves problemas ambientais de higiene e mau cheiro, provocando igualmente impactes negativos na fauna e flora (Martines, 2007).

Se, até então, a maioria da população eliminava os resíduos de óleos alimentares, provenientes das frituras para a rede de esgotos, esta realidade, como seria desejável, tem vindo a alterar-se. Este facto deve-se, principalmente, à consciencialização da população para os graves problemas que um simples gesto, como deitar o óleo na rede de drenagem das águas residuais, causa no meio ambiente.

Caso o resíduo seja descarregado em rios, pode provocar a impermeabilização dos leitos e terrenos, e em situações extremas, contribuir para enchentes.

Outro destino para os OAU's é a integração em rações animais. Os óleos que foram utilizados para fritar possuem na sua composição moléculas tóxicas, pelo que a sua incorporação nos constituintes das rações animais acarretam graves riscos para a saúde pública, devido à entrada dessas moléculas na cadeia alimentar. Posto isto, a nível europeu já existe proibição da inclusão destes óleos em rações animais (Martines, 2007).

A colocação do óleo em contentores, onde muitas vezes é enterrado com os demais resíduos, pode contaminar o lençol freático. Neste caso, os danos ao meio ambiente são incalculáveis. Para se ter uma ideia, um litro de óleo contamina cerca de um milhão de litros de água. Isso acontece porque, apesar do óleo vegetal se dispersar numa camada muito fina sobre a água, é suficiente para prejudicar a transferência do oxigénio na interface ar-água (Martines, 2007).

Não se conhecem dados precisos sobre as quantidades produzidas de OAU's, situação evidente uma vez que não existe qualquer modelo de gestão para este tipo de resíduos. Na sua maior parte, os resultados conhecidos são parciais, visto que, na maioria das situações apenas consideram um dos sectores produtores, não permitindo obter uma aproximação global integrada, e, por outro lado, são bastante desiguais pela metodologias usada, ou seja, recorrendo a metodologias diferentes, os resultados obtidos muitas vezes são diferentes e dificilmente comparáveis. Na Tabela 1, apresentam-se as estimativas efectuadas pela Quercus, pela ARESP (Associação da Restauração e Similares de Portugal) e por Pinto (2000), constituindo este último um trabalho de pesquisa elaborado no Centro para a Conservação de Energia, no quadro do NTB-NET – Non Technical Barriers, uma rede de investigação transnacional, estabelecida com o objectivo de encorajar a utilização de biocombustíveis na Europa.

Tabela 1. Estimativas de produção de OAU's apresentadas pela Quercus, ARESP e Pinto (2000) (INR, 2004).

Sector	Doméstico	HORECA	Industrial	Total
Quercus	-	-	-	125000
ARESP	-	51667	-	-
Pinto, 2000	14660		540	15200

Assim, e segundo a Agência para a Energia (a Quercus só refere os valores desta), estima-se que em Portugal sejam produzidos anualmente cerca de 125 mil toneladas de resíduo de óleos alimentares, sendo que apenas 3 mil toneladas são recolhidas anualmente. Estes valores são significativamente diferentes dos apresentados por Pinto, mas à que ter em conta que resultam mais de uma percepção do que de dados objectivos e precisos.

A ARESP efectuou uma estimativa de produção de OAU's, a partir dum valor estimado relativo à compra de óleos novos por parte de 90.000 estabelecimentos. Estes valores são os que mais se aproximam da realidade do sector, contudo, deve ter-se algum cuidado, além de outros factores, pelo número de estabelecimentos HORECA efectivamente existentes em Portugal não ser consensual.

Os valores de Pinto (2000) tentam conferir um carácter mais estruturado aos resultados obtidos, pretendendo calcular, essencialmente, o potencial produtivo nacional para a produção de biodiesel.

Pelo estudo do INR (2004), a partir dos dados do INE, das Estatísticas referentes aos Balanços de Aprovisionamento de Gorduras e Óleos Vegetais Brutos em Portugal (para o último ano disponível e que é o de 1998) em que se determina um consumo total de 22,1 Kg de OA's por habitante do território nacional, efectuou-se uma estimativa da capitação média anual para o ano de 2003, com base igualmente nas estimativas de decréscimo das quantidades totais produzidas (um decréscimo de 2 a 3% ao ano desde a data dos dados do INE). Assim, a presente estimativa aponta para 19,89 kg de OA's por habitante do território nacional (capitação média). A partir deste valor calculou-se o valor total de OV's consumidos em Portugal. Considerando uma população total de 9.869.343 habitantes (dados do Recenseamento Geral da População, de 2001), determinou-se um consumo nacional total de aproximadamente 196.301 toneladas/ano (valor estimado para o ano 2003).

Para a determinação da quantidade total de resíduos, teve-se em conta os seguintes pressupostos:

- 💡 A quantidade de resíduos resultantes das actividades industriais é a indicada em Pinto (2000), por resultar de um valor concreto fornecido pelos industriais, e confirmado em contactos estabelecidos pela equipe de projecto;
- 💡 A partir de estimativas presentes em fontes dispersas, considerou-se que cerca de 45% do total de óleos consumidos constituem efectivamente resíduos, já que, daquela totalidade, 40% são incorporados nos alimentos e 15% constituem “perdas” (fugas, óleo absorvido nos filtros de papel, etc.);
- 💡 Considerou-se uma distribuição entre o sector doméstico e o sector HORECA, com o primeiro a representar cerca de 55% do total do consumo de óleos vegetais/ produção de óleos usados e o segundo a representar os restantes 45%.

Assim, estima-se um total de, aproximadamente, 88.336 toneladas por ano de OAU's produzidos em Portugal, divididos pelos sectores produtores (Doméstico, HORECA e Industrial) (Tabela 2).

Tabela 2. Quantidades anuais estimadas, por sectores de actividade, de OAU's produzidos em Portugal Continental (INR, 2004).

Estimativa realizada pela IPA	Doméstico	HORECA	Doméstico+ HORECA	Industrial	Total
ton/ano	48288	39508	87796	540	88336
%	54	45	-	1	100

É possível constatar que o maior produtor de OAU's é o sector doméstico (54%) (sector onde é mais difícil efectuar a recolha), seguido pelo sector HORECA (45%) e, por fim, o sector industrial que é o que demonstra menor produção deste resíduo (Tabela 2).

II.1 PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÓLEOS ALIMENTARES USADOS

Os OAU's são geralmente obtidos pelo processo culinário de fritura.

Os óleos vegetais usados recaem no tipo de resíduos que é geralmente proveniente das mais diversas origens. Os óleos vegetais usados representam uma categoria de subprodutos/resíduos provenientes de diversas actividades, mas, na sua maior parte, derivados da actividade de fritura de alimentos de (Martines, 2007):

- 💡 Actividades domésticas (óleos de cozinha usados na confecção dos alimentos, como por exemplo, a fritura de salgados, etc.);
- 💡 Actividades industriais destacando-se as de preparação e conservação de alimentos prontos para consumo (por exemplo, fabricação de batatas fritas em pacote);
- 💡 Estabelecimentos do sector de serviços que abrangem os hotéis, restaurantes, cafés, cantinas, refeitórios, entre outros.

O facto de os OAU's provirem de diversas actividades é um problema colocado tanto a nível nacional como internacional, uma vez que caracteriza problemas ambientais associados às práticas inadequadas de destino final.

A utilização de óleos vegetais em frituras produz uma quantidade significativa de OAU's. Estes óleos possuem produtos de degradação e matérias externas, que alteram as suas características originais, nomeadamente (Quercus, 2003):

- 💧 Partículas em suspensão (pão ralado, ovo, peles, restos de batatas, etc.);
- 💧 Compostos polinsaturados formados pela alteração da composição química devido ao aquecimento acima dos 180°C (se o aquecimento do óleo for efectuado a elevadas temperaturas e por um longo período de tempo, os produtos fritos com esse óleo podem ser prejudiciais à saúde). Quando o aquecimento é demasiado intenso (nomeadamente acima dos 250°C), o óleo começa a queimar apresentando fumos, fuligem e cinzas em suspensão que lhe conferem uma cor escura (pode variar entre o castanho-escuro e o vermelho) e um cheiro diferente. Estas partículas podem ser também prejudiciais para a saúde humana com características cancerígenas (Cvengros e Cvengrosová, 2004).

Por motivos económicos o uso de óleos de origem vegetal em frituras decorre frequentemente de modo contínuo e repetido, sobretudo a nível industrial, essencialmente pela falta de legislação que determine a troca do óleo usado num determinado período de tempo. Este facto leva a que ocorram inúmeras alterações (químicas, para além das físicas, já citadas) das características do óleo original, resultantes de reacções hidrolíticas, oxidativas e de polimerização, promovidas sobretudo pelas elevadas temperaturas a que é sujeito (Martines, 2007 e Cvengros *et al.*, 2004).

Reacções hidrolíticas: durante o processo de fritura os alimentos tendem a perder parte da água que contêm, que na sua maioria evapora rapidamente. No entanto, parte da água dissolve-se no óleo levando à hidrólise dos triglicerídeos, com consequente decomposição destes em ácidos gordos e glicerol, promovendo o aumento da acidez (Cvengros e Cvengrosová, 2004).

Reacções oxidativas: as reacções de oxidação constituem o principal mecanismo de modificação das características físico-químicas e organolépticas dos óleos. A temperaturas elevadas e na presença de luz, o oxigénio do ar dissolvido no óleo reage sobretudo com os ácidos gordos insaturados levando à formação de vários produtos de oxidação, entre os quais hidroperóxidos, que por sua vez são oxidados a álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres e outros hidrocarbonetos. A maioria destes produtos de oxidação permanece no óleo, aumentando a sua viscosidade, no entanto alguns deles originam compostos polares voláteis, que se libertam para a atmosfera (Cvengros e Cvengrosová, 2004).

Reacções de polimerização: o aquecimento prolongado do óleo induz, também, reacções de polimerização. Estas reacções consistem na ligação de várias moléculas pequenas umas às outras, originando moléculas de grandes dimensões (os polímeros) e contribuem também para o aumento da viscosidade do óleo (Cvengros e Cvengrosová, 2004).

Cada vez que o óleo é reutilizado, a sua resistência à fritura decresce, dependendo também de outros factores, como (Martines, 2007):

- 💧 Quantidade de sal presente;
- 💧 Temperaturas de fritura a que foi submetido;
- 💧 Tempo de exposição ao oxigénio e à luz;
- 💧 Período de tempo em que foi submetido a aquecimento;
- 💧 Número de vezes em que foi reutilizado.

Deste modo é conveniente que não haja a mistura de diferentes tipos de óleo a serem reciclados e que se evite o contacto com materiais de ferro ou de cobre.

O óleo usado resultante apresenta características bastante distintas da do óleo original quer física quer quimicamente. Apesar das diferentes características, análises efectuadas aos OAU's revelaram que a diferença para os OVU's não são grandes e que, na maior parte dos casos, o aquecimento e a filtração são suficientes para remover partículas em suspensão, obtendo uma MP que pode ser utilizada em processos de produção de sabão ou utilizada como fonte de energia, na qual está incluída a produção de biodiesel (Quercus, 2003).

II.1.1 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS ÓLEOS ALIMENTARES NA FRITURA DE ALIMENTOS

A utilização de óleos e gorduras para fritura de alimentos tem aumentado muito de uns anos para cá, pois é uma técnica culinária tão do agrado da generalidade da população portuguesa, pela execução rápida e sapidade que confere aos alimentos.

Durante o aquecimento prolongado os mesmos sofrem uma série complexa de reacções, com a produção de muitos compostos de degradação, devidas à transformação pelo calor dos ácidos gordos insaturados, que modificam a sua qualidade (Figura 5) e são considerados tóxicos, podendo colocar em risco a saúde do consumidor (do coração e das artérias), podendo predispor ao aparecimento de doenças malignas, tais como cancro do pulmão e do estômago. A formação destes compostos depende das condições de fritura, nomeadamente, da presença de água (que facilita a reacção) (CPC, 2008).



Figura 5. Transformação ocorrida pelo óleo novo.

Neste contexto, o governo português promulgou a Portaria 1135/95 de 15 de Setembro, que impede a comercialização de alimentos preparados em óleos que possuam uma quantidade de compostos polares superiores a 25%. Esta Portaria também refere que na preparação e fabrico de géneros alimentícios sujeitos a fritura, a temperatura da gordura ou do óleo não deverá ultrapassar 180°C. Assim, os fabricantes e vendedores de géneros alimentícios fritos deverão tomar as medidas necessárias para que na preparação desses alimentos se verifiquem as exigências previstas neste diploma. Portanto, é necessário controlar, de uma forma rápida e fiável, a qualidade dos óleos de fritura, até porque, mesmo que os óleos não apresentem qualquer sinal de degradação ou até com uma única utilização do óleo numa fritadeira mal calibrada, a percentagem de compostos polares pode já ter ultrapassado o limite legal (CPC, 2008).

Os compostos polares são substâncias pouco abundantes nos OA's virgens, como por exemplo monoglicéridos, diglicéridos e ácidos gordos livres. Estes compostos, assim como outros que resultam de processos oxidativos, formam-se durante os processos de aquecimento, como a fritura dos alimentos.

Dois dos equipamentos que permitem avaliar a qualidade do óleo de fritura são o EBRO FOM 310 e o Oleo Test (Figuras 6 e 7). Ambos os equipamentos medem a percentagem de compostos polares, como parâmetro de avaliação da qualidade do óleo alimentar. Estes equipamentos permitem uma análise rápida, fácil e no local (mede o óleo a quente directamente na frigideira) para a avaliação dos componentes polares totais, possibilitando o uso adequado e garantia de qualidade no alimento. Permite ainda que se utilize o óleo durante o tempo máximo, sem perda da qualidade do produto.

O EBRO FOM 310 é um aparelho digital que indica a percentagem de compostos polares existentes no óleo, enquanto que o Oleo Test permite saber essa quantidade por observação colorimétrica com uma tabela fornecida pela empresa.



Figura 6. Ebro FOM 310 (Ebro, 2008).

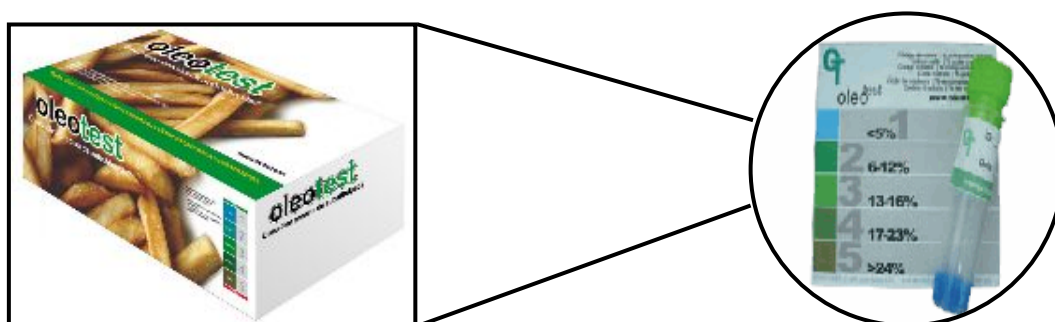


Figura 7. Óleo Test (CPC, 2008).

Segundo a Oleo Test, a fiabilidade é comprovada continuamente através de laboratórios independentes. Estes testes têm sido utilizados de forma regular por entidades oficiais em acções de fiscalização, até porque mantêm-se inalterados após utilização, o que permite a sua utilização como prova legal.

Os testes Oleo Test são um importante complemento nos sistemas de auto-controlo das empresas do ramo alimentar (obrigatórios por lei, segundo o Decreto-Lei 67/98 de 18 de Março). Este método usa uma mistura reagente (azul), cujo ponto de fusão é próximo dos 60°C. Assim, o óleo tem de se colocar a essa temperatura no frasco e ser agitado de forma a haver uma boa homogeneização deste com a mistura reagente. Depois ocorre uma mudança de cor da mistura reagente que, comparando com a tabela fornecida pela empresa (Tabela 3), permite obter informação acerca da qualidade do óleo (compostos polares existentes na amostra).

Tabela 3. Especificações para avaliação do OAU, segundo o Oleo Test.

Ponto de Fusão	60 °C
Compostos Polares até 5 %	Azul
Compostos Polares de 6 a 12 %	Azul Esverdeado
Compostos Polares de 13 a 16 %	Verde-escuro
Compostos Polares de 17 a 23 %	Verde-garrafa
Compostos Polares superiores a 24 %	Verde Pardo

II.2 VANTAGENS E LIMITAÇÕES COMO FONTE DE MATÉRIA-PRIMA

A conversão dos resíduos de OA's em biodiesel é, actualmente, uma realidade, não só por imposições comunitárias, mas porque traz vantagens do ponto de vista ambiental e apresenta a melhor relação preço-eficácia, em termos de recolha e recuperação (Quercus, 2003).

A valorização energética de óleos alimentares usados permite, não só criar melhores condições para um adequado escoamento destes resíduos, como também disponibilizar um combustível que, na sua utilização, apresenta vantagens, tanto a nível ambiental e energético, como a nível económico e social (Tabela 4) (Quercus, 2003).

Tabela 4. Vantagens e limitações da utilização de OAU's (DL N.º 62/2006 e Quercus, 2003).

Vantagens	Limitações
<ul style="list-style-type: none"> 💡 Uso de OAU's para a produção de biodiesel é uma alternativa ecológica à sua eliminação, pois permite recuperar um resíduo que não tinha um destino final adequado; 💡 Importante MP para a produção de um combustível renovável e alternativo ao gasóleo, reduzindo a dependência externa face aos combustíveis fósseis; 💡 Resolve problemas provocados pela descarga de OV's nas ETAR's, tais como o entupimento e corrosão de condutas; 💡 Reduz a poluição ambiental associada à deposição inadequada de um resíduo alimentar; 💡 Reduz da emissão de GEE, como o dióxido de carbono e compostos particulados; 💡 Criação de postos de trabalho para a recolha de OAU's e no processo de produção de biodiesel. 	<ul style="list-style-type: none"> 💡 Características físicas, químicas e organolépticas dos OAU's; 💡 Competição dos OAU's com outros usos, ou seja, a possibilidade de incorporação na produção de rações, derivados gordos, lubrificantes, entre outros fins; 💡 Custo de tratamento e disponibilidade.

Dadas as significativas alterações sofridas pelos OA's durante o seu uso revela-se conveniente uma caracterização prévia desses óleos, com o intuito de conhecer a dimensão dessas alterações e de caracterizar o óleo tendo em conta a sua utilização, dado que a qualidade do biodiesel produzido com este óleo está intimamente relacionada com as propriedades do mesmo. Assim, ao utilizar os OAU's como fonte de MP para a produção de biocombustível é fundamental ter em conta estes aspectos, uma vez que podem constituir uma limitação para a sua utilização.

Consoante a origem do resíduo, a sua disponibilidade, qualidade e custo, os resíduos gordos podem ser caracterizados para a utilização como combustível, conforme a Tabela 5.

Tabela 5. Principais tipos de resíduos gordos e a sua disponibilidade e qualidade para uso como combustível (Neto, 2003).

Óleo e gordura residual	Custo	Qualidade	Volume	Preparo
Fritura comercial	0	+	++	+
Fritura doméstica	0	++	-	++
Fritura industrial	-	+	++	+
Matadouros	0	-	++	-
Tratamento de esgotos	++	--	+	--

Legenda: (++) Muito favorável; (+) favorável; (0) satisfatório; (-) desfavorável; (--) muito desfavorável.

De acordo com a classificação presente na Tabela 5, admite-se que o OAU proveniente do processamento doméstico é o tipo de resíduo que dispõe de uma maior qualidade e, por isso, o que exige menor preparo (tratamento) perante os restantes tipos de óleo. Contudo, é o doméstico que coloca mais problemas a nível de quantidade disponível. Tal sucede, uma vez que o principal problema ao nível da recolha doméstica é a sua rentabilização em termos económicos, o que provavelmente só será possível com a intervenção das autarquias, pois a MP em si não tem qualquer custo. O óleo proveniente de estabelecimentos comerciais é semelhante ao doméstico, contudo, a qualidade e o preparo são relativamente menores, e o volume recolhido ou passível de recolha é sem dúvida maior. Em contrapartida, os óleos usados provenientes do processamento em unidades industriais e associados a actividades de abatimento de animais, são o tipo de resíduo cuja quantidade disponível é maior e cuja qualidade e preparo se revela inferior. O tratamento de esgotos, além de não possuir qualidade para uso como combustível, exige grande preparo, tendo em conta a quantidade disponível, aumentando o custo.

II.3 ETAPAS DO PROCESSO DE RECOLHA, ARMAZENAGEM, VALORIZAÇÃO OU ELIMINAÇÃO DOS RESÍDUOS DE ÓLEOS

Se, até então, a maioria da população eliminava os resíduos de OA's, provenientes das frituras, via colector de águas residuais (esgotos), esta realidade, como seria desejável, começou a alterar-se (Silva, 2003a).

Ao nível do Sector da Restauração e Bebidas não existe qualquer obrigação legal, a não ser para as empresas licenciadas pelo Ministério da Indústria. Contudo, actualmente, muitas empresas recorrem a outras para a recolha e encaminhamento para reciclagem deste tipo de resíduos (Silva, 2003a).

A legislação em vigor e o licenciamento da actividade destas empresas apresentam-se como alternativas credíveis, porém, poucas são as empresas que operam no mercado devidamente licenciadas.

Com base na informação recolhida por diversos meios, algumas empresas estão licenciadas para armazenagem, outras para valorização, mas não se encontrou registos durante a pesquisa para este trabalho nenhuma empresa licenciada para abranger todo o processo de reciclagem dos resíduos de óleos alimentares.

Segundo um estudo efectuado pela ARESP em 2003, ao sector de restauração, conclui-se que a maioria dos estabelecimentos, cerca de 89,6%, optava por recorrer a empresas de recolha, e somente 10,4% deitava o resíduo de OA no esgoto. Este estudo, realizado há cerca de 5 anos, demonstrou dados favoráveis a nível ambiental. Sendo assim, hoje, e tendo em conta que a população está a consciencializar-se cada vez mais para os aspectos ambientais, denotar-se-á certamente um aumento dos cuidados com este tipo de resíduos que tantos danos causam ao meio ambiente (Silva, 2003b).

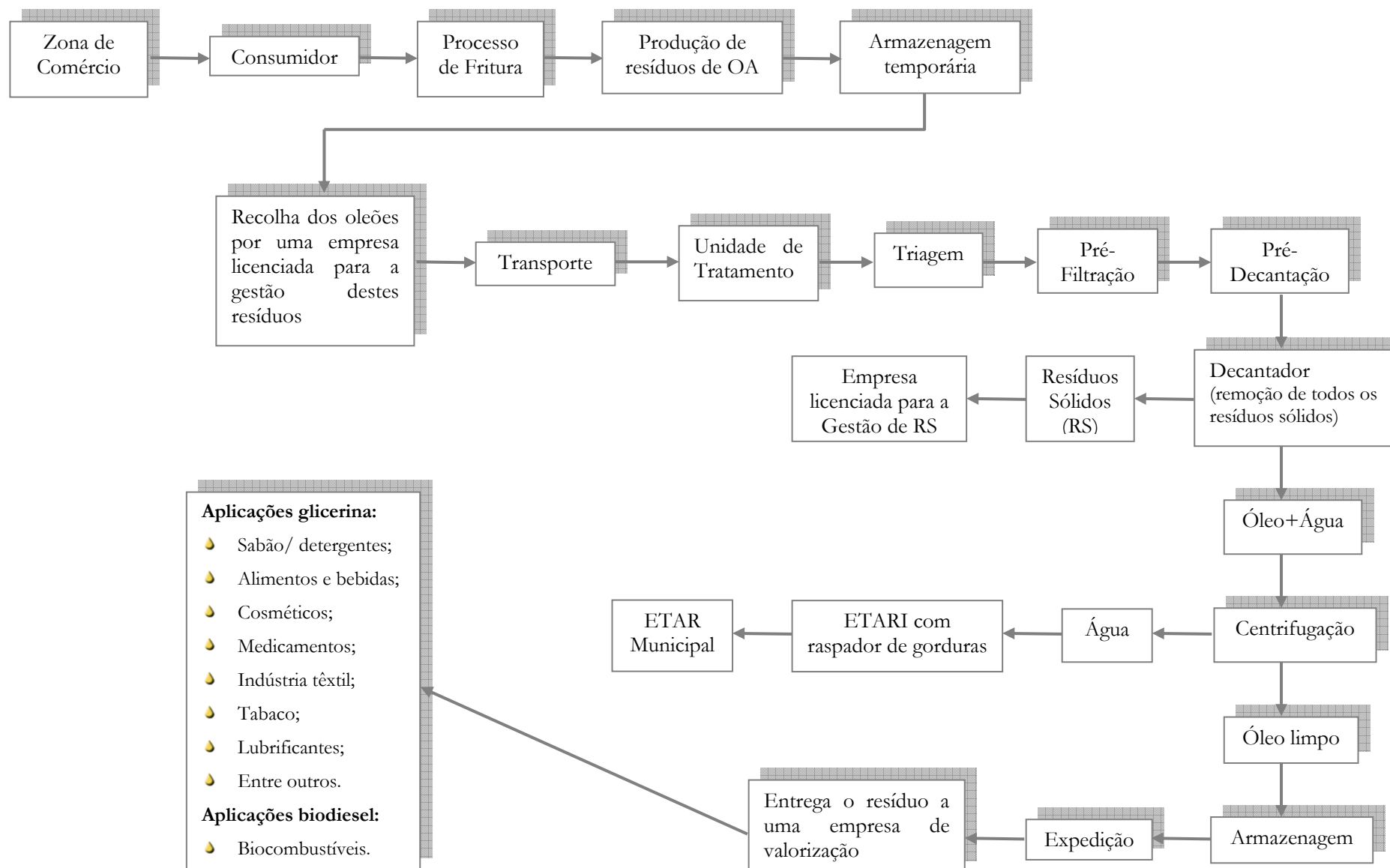
Outro factor importante a considerar, e que é muitas vezes a causa da despreocupação da população com os benefícios ambientais da recolha e valorização dos OA, é o custo inerente a cada etapa. Tal facto demonstra-se preponderante na decisão das empresas quererem ou não dar um destino adequado aos seus resíduos. Como exemplo e referindo o mesmo estudo, das 89,6% das empresas que entregam os seus resíduos a empresas de recolha, apenas 1,3% paga por esse serviço, enquanto que 4,7% recebe uma determinada quantia em função dos litros de resíduo entregue; mas a maioria dos restaurantes (93%) não paga nem recebe por este serviço (Silva, 2003b).

É de salientar que os empresários da restauração já demonstram ter uma preocupação com estas questões (72,1% da população inquirida no referido estudo), afirmando que conhecem o destino dos resíduos após a recolha. Da amostra inquirida e que afirmou conhecer o destino, 51,6% refere que os resíduos irão ser utilizados na produção de sabão; 32,3% cita que estes vão para reciclagem, não especificando o tipo; 9,7% menciona que os resíduos de OA são para a conversão em Biodiesel e os restantes 6,4% dos empresários diz que vão para outros destinos (Silva, 2003b).

Um outro indicador de seriedade do processo e que possibilita haver um controle da quantidade de resíduo enviada para valorização é o preenchimento do Modelo A – Guia de Acompanhamento de Resíduos entregue ao empresário aquando da recolha. No mesmo estudo refere-se que a maioria dos empresários (95,3%) recebe este Modelo, contudo, existem ainda alguns (4,7%) que não recebem qualquer documento. Porém, devido ao aumento da preocupação ambiental e ao maior rigor da legislação a este nível, a situação actual alterou-se, sendo necessário efectuar o preenchimento do referido modelo sempre que algum resíduo deixe de estar na posse do produtor, devendo ser entregue a uma empresa licenciada para o efeito (Silva, 2003b).

É importante conhecer todo o processo de tratamento e valorização dos resíduos de OA, desde a sua recolha e transporte até à sua valorização. Em 2003, Silva (2003b) já referiu que estava a ser preparada legislação sobre recolha, transporte e valorização dos resíduos de OA's, ao nível do Instituto de Resíduos (actualmente Agência Portuguesa do Ambiente), sobre a alçada do Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Todavia, a legislação que há é ainda incipiente nesta área e não é específica para os resíduos em questão.

A Figura 8 apresenta o percurso do óleo alimentar, ou seja, as principais etapas do processo de produção, de recolha, de armazenagem de resíduos de óleos alimentares, as etapas de tratamento a que são sujeitos antes de serem encaminhados para posterior reciclagem e às possíveis aplicações em que podem resultar.

Figura 8. Percurso dos óleos alimentares, desde a sua aquisição, processo de tratamento dos resíduos de óleo e as suas possíveis aplicações (Oleotorres, 2007).

Como se pode observar pela Figura 8 são vários os intervenientes no processo, sendo importante reconhecer e perceber as competências de cada um deles em todo o percurso efectuado pelo óleo alimentar.

Inicialmente, o óleo alimentar é adquirido para a **confeção dos alimentos** que, após o seu uso, é considerado um resíduo. O **consumidor** ou detentor deste resíduo, que, segundo Decreto-Lei N.º 178/2006, de 5 de Setembro, é qualquer pessoa que tenha resíduos na sua posse, incluindo o produtor, armazena-o temporariamente, com o objectivo de recolher uma maior quantidade de óleo (Silva, 2003a). O resíduo é, na maioria das vezes, proveniente de restaurantes, cantinas, hospitais, habitações e grandes produtores (como indústrias cuja actividade produza tal resíduo).

A **armazenagem** é a deposição temporária e controlada, por prazo determinado, de resíduos antes do seu tratamento, valorização ou eliminação e sem que estes sofram qualquer forma de valorização e/ou incineração. No que respeita aos recipientes utilizados para armazenagem do resíduo em restaurantes, são as empresas de recolha que trabalham com recipientes de capacidades diferentes, que deixam nesses locais os mais adequados em função da quantidade de resíduos produzida e da periodicidade da recolha. Os recipientes mais utilizados são os de 50 e 20 litros. Todavia, a capacidade não importa, o importante é que estes recipientes estejam devidamente identificados como contendo resíduos de óleos alimentares a aguardar recolha, que sejam feitos em material apropriado para conter eventuais resíduos a altas temperaturas e que a boca do recipiente seja larga para facilitar a deposição (Silva, 2003a).

Posteriormente, o produtor/detentor deve assegurar que o transportador e o destinatário dos resíduos (empresa responsável pela recolha e valorização do resíduo) estão autorizados para transporta-los e recebê-los (Silva, 2003a).

A **recolha** é a operação de apanha de resíduos, com vista ao seu transporte. O serviço de recolha poderá realizar-se de uma forma regular, com uma frequência semanal ou quinzenal, através de recipientes fornecidos pela empresa, recolhidos em estabelecimentos de serviços alimentares, como restaurantes, e de hotelaria, para posterior tratamento numa instalação própria. Sempre que se processa a operação de recolha destes resíduos, para cada recipiente cheio deverá ser fornecido ao produtor do resíduo um recipiente vazio e limpo, com a mesma capacidade. O sector doméstico é o mais problemático em termos de soluções de recolha, por diversas razões, entre as quais se destacam as suas particularidades e organização: inúmeras unidades familiares desagregadas; produções unitárias baixas e mistura de vários tipos de óleos e gorduras alimentares (de acordo com as preferências dos consumidores). Depois de recolhidos, estes óleos são conduzidos e transportados para uma instalação de armazenamento e reciclagem, onde serão tratados e valorizados (Silva, 2003a e Martines, 2007).

O **transporte** consiste na operação de transferir os resíduos de um local para o outro. Apenas pode ser realizado pelo produtor de resíduos ou pelo eliminador (ou valorizador de resíduos), devidamente licenciados (Martines, 2007).

A **valorização** consiste em operações que visam o reaproveitamento dos resíduos, podendo ser efectuada pelas seguintes vias (Martines, 2007):

- a) Tratamento – Processos manuais, mecânicos, físicos, químicos ou biológicos, que alteram as características de resíduos, de forma a reduzir o seu volume ou perigosidade, bem como a facilitar a sua movimentação, valorização ou eliminação;
- b) Recuperação – Processo onde os óleos sofrem uma sedimentação, para a separação das águas das partículas sólidas; uma filtração, para separar as partículas menores e a absorção dos traços de humidade ainda remanescentes no óleo;
- c) Regeneração – Processo industrial para devolver aos óleos as suas qualidades originais, que permitam a sua utilização como óleo de base;
- d) Combustão ou incineração – Utilização dos óleos como combustível, com vista à recuperação adequada do calor produzido. É uma operação de destruição térmica com oxidação de compostos orgânicos.

Para o presente estudo, interessa abordar a recuperação dos resíduos de óleos alimentares para serem utilizados posteriormente em funções diferentes das que tinham inicialmente. Porém é fundamental que haja primeiramente uma remoção de impurezas e de água. Este facto é relevante uma vez que nem todo o lote de óleo alimentar usado recolhido pode ser efectivamente reaproveitado, visto que este pode conter algumas impurezas ou alguma quantidade de água, entre outras características, que inviabilizam a sua valorização para a totalidade da quantidade recolhida.

As principais dificuldades detectadas na gestão deste tipo de resíduo poderão estar associadas, entre outros, à falta de sensibilização do produtor de resíduos (doméstico, comercial ou industrial) e à falta de fiscalização dos estabelecimentos produtores de resíduos. Deste modo, é extremamente importante apostar em campanhas de sensibilização que transmitam ao produtor do resíduo orientações sobre alguns cuidados a serem tomados, devendo adoptar boas práticas de fritura e a correcta separação e deposição dos óleos alimentares usados. A sensibilização tem como finalidade informar o produtor sobre a importância e as vantagens da reciclagem deste tipo de resíduo na melhoria da qualidade do ambiente e da saúde pública. Fazendo chegar esta informação junto dos produtores poderão evitar-se custos de transporte associados a lotes recolhidos que não são recuperados na sua totalidade, apenas existindo nesse lote uma pequena quantidade efectivamente recuperável, caso o óleo não reúna as características que o permitam encaminhar directamente para reciclagem, tendo que ser submetido a vários tratamentos (Martines, 2007).

O maior problema enfrentado na recolha do óleo vegetal usado é a concorrência ilegal de empresas não-licenciadas que se oferecem para recolher o óleo usado. Estas, além de oferecerem o serviço a um preço superior ao praticado no mercado, não destinam correctamente o resíduo, causando impactes ao meio ambiente e à saúde pública, daí a necessidade de licenciamento.

Aquando da recepção dos resíduos, são recolhidas amostras para serem analisadas as características gerais e o grau de contaminação dos óleos usados, sendo posteriormente depositados numa cisterna com grande capacidade. Os resíduos nela contidos são pré-aquecidos, através de uma serpentina, até aos 80°C, sendo simultaneamente decantados. O filtrado resultante da decantação é posteriormente encaminhado para outros decantadores cónicos com serpentinas de água quente onde se atingem temperaturas de aproximadamente 90°C, para que seja efectuada novamente a sua decantação e desumidificação. De seguida, é transferido ainda para outro decantador para ser homogeneizado e estabilizado com antioxidantes. O processo de tratamento é finalizado com a transferência, segundo a sua classificação (acidez e índice de peróxidos), para tanques de armazenamento (Martines, 2007).

Após tratamento, o óleo recolhido é utilizado em diversas aplicações, como MP, consoante o fim a que se destina, para as indústrias químicas (como por exemplo, para a fabricação de lubrificantes, ceras, tintas, vernizes, sabões e sabonetes, combustíveis biodegradáveis, fertilizantes) e energéticas.

II.4 ESTRATÉGIA DE GESTÃO DE ÓLEOS ALIMENTARES USADOS

Atendendo às diversas vantagens ambientais, sociais e económicas resultantes da utilização de óleos alimentares usados no fabrico de biodiesel, a Quercus, uma associação nacional responsável pela protecção e preservação do meio ambiente em Portugal, elaborou uma estratégia de gestão deste resíduo que foi apresentada aos responsáveis governamentais das áreas de ambiente, saúde, energia e transportes. Na definição da presente estratégia foram tidas as seguintes considerações (Quercus, 2002):

- 💡 O atraso em relação aos objectivos propostos pela Comissão Europeia para 2006 e 2012 sobre energias renováveis em que se propõe alcançar um objectivo de 6% e 12 %, respectivamente, de produção de energia a partir de fontes de energia renováveis;

- 💧 O cumprimento dos objectivos traçados em termos de emissões de CO₂, cujo sector dos transportes tem o maior aumento relativo de todos os sectores económicos nacionais, prevendo-se que venha a ser o sector com maiores emissões de GEE;
- 💧 A quase inexistente produção de biodiesel em Portugal;
- 💧 As recolhas de OA's são uma minoria da totalidade de OAU's produzidos;
- 💧 A maioria dos OAU's tem como destino final o esgoto, causando graves problemas aos municípios, nomeadamente a corrosão das tubagens dos edifícios, o entupimento dos colectores municipais e o mau funcionamento das ETAR's. Para além disso, a putrefacção promove a libertação de metano que, por sua vez, tem influência sobre o efeito de estufa;
- 💧 Não existe fiscalização relativamente ao destino final que é atribuído aos OAU's;
- 💧 As câmaras não efectuam a recolha deste tipo de resíduo;
- 💧 As frotas de veículos públicos ou privados não incorporam biodiesel ou biocombustíveis, utilizando o gasóleo rodoviário comercial com todas as suas implicações nocivas para o Ambiente;
- 💧 A lei que existe sobre o produtor ter a obrigatoriedade de dar o destino final aos resíduos que produz não é aplicada em relação aos pequenos restaurantes;
- 💧 Foi considerado ainda o facto dos recursos naturais serem limitados e a deposição inadequada dos OAU's produzidos constituir uma forma de desperdício de um resíduo que pode ser transformado em riqueza.

Atendendo a todas as razões citadas anteriormente, a estratégia tem como principais objectivos as seguintes medidas:

- 💧 Colocação do conteúdo da Proposta de Directiva do Parlamento Europeu e do Conselho relativa à promoção da utilização de biocombustíveis nos transportes na Lei Portuguesa com carácter de urgência, antecipando o pagamento de taxas de emissões de CO₂ em 2005;

- 💡 Estabelecimento de incentivos fiscais que promovam a produção e consumo de biodiesel em detrimento dos combustíveis fósseis para favorecer os biocombustíveis neutros do ponto de vista de emissões de CO₂ através de uma redução dos impostos. Esta medida pode compreender a colocação do imposto sobre os biocombustíveis a 0% ou a aplicação de uma redução percentual significativa e a isenção do imposto de IVA (Imposto de Valor Acrescentado) sobre os biocombustíveis;
- 💡 Proibição da utilização de óleos alimentares usados no fabrico de rações animais;
- 💡 Apoio a projectos-piloto de produção de biodiesel em câmaras municipais para auto consumo nas suas frotas;
- 💡 Oferecer facilidades no licenciamento de empresas destinadas à recolha ou produção de biocombustíveis (entidade independente especializada nesta área);
- 💡 Fiscalização da proibição generalizada da descarga de OAU's na rede pública de águas residuais pelo sector de restauração (mesmo pequenas superfícies) e consequente obrigatoriedade dos produtores atribuírem um destino adequado aos óleos alimentares usados, através da existência de um oleão nestas unidades;
- 💡 Fiscalização da qualidade dos óleos usados para evitar que ultrapassem os níveis mínimos de qualidade em termos de saúde pública e permitir o seu aproveitamento;
- 💡 Criação de uma rede de recolha junto dos grandes produtores (restaurantes, cantinas, hotéis, fábricas de batatas fritas e empresas de *catering*) complementada por uma rede para os cidadãos em geral, na qual as escolas poderiam ter um papel crucial;
- 💡 Promoção das vendas de veículos certificados para uso integral de biodiesel (B100) e, cuja aquisição seja afectada por uma dedução do Imposto Automóvel e IVA;
- 💡 Investigação e desenvolvimento de novos aproveitamentos energéticos ou outras formas de utilização dos OAU's.

Assim, as principais acções a desenvolver relacionam-se com a recolha de OAU's e a promoção da sua recuperação para aproveitamento energético e consequente incorporação no sector dos transportes.

Com vista à definição e implementação de uma estratégia nacional de valorização para os óleos alimentares usados, o Instituto dos Resíduos adjudicou o estudo intitulado «Linhas de Definição Estratégica do Sistema de Gestão dos Óleos Alimentares Usados», o qual compreende a caracterização da realidade nacional e a detecção dos principais constrangimentos sentidos pelos vários intervenientes na cadeia de produção, recolha e valorização, apresentando propostas para a minimização desses mesmos constrangimentos por vias de um possível modelo de gestão para este fluxo (Quercus, 2002).

De um modo geral, algumas das questões que se colocaram na altura como sendo estratégicas, são agora uma realidade.

A produção de biodiesel no Mundo (incluindo em Portugal que está contabilizado na UE-25) tem vindo a aumentar ao longo dos anos, revelando-se uma área em crescimento (Figura 9).

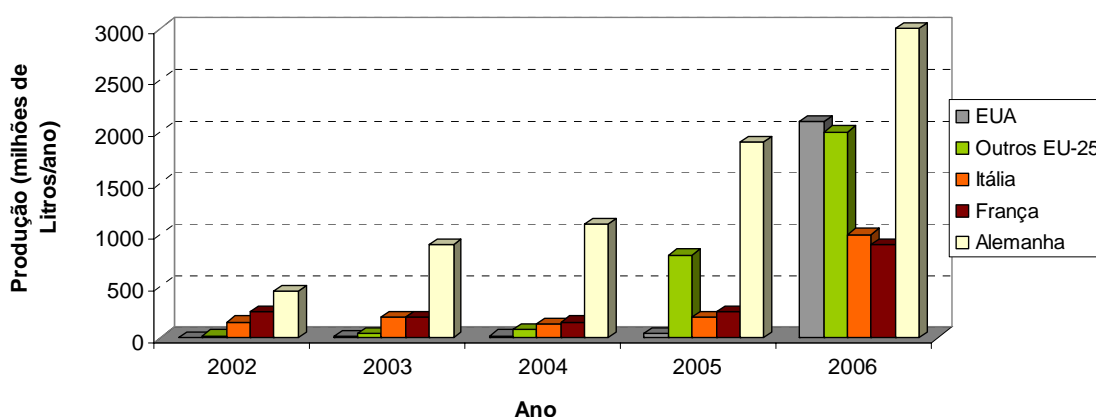


Figura 9. Produção de biodiesel no Mundo (EBB, 2008 e NBB, 2008).

O grande problema é a recolha do óleo produzido a nível doméstico, e como tornar essa recolha rentável; à partida, tal só será possível com a intervenção das autarquias, pois os custos de recolha não são compatíveis com a lógica de lucro das empresas. É necessário quantificar os custos e pensar em formas e incentivos que possam levar as empresas privadas a interessar-se pela recolha doméstica; se tal não acontecer, as empresas apenas recolherão junto dos grandes produtores. Torna-se necessário organizar a recolha por rotas, sensibilizar os restaurantes e recolher, mas muitas vezes acontece que a sensibilização é feita, mas a recolha depois falha.

Todavia, e como exposto anteriormente, têm sido criadas redes de recolha junto dos grandes produtores, complementada por uma rede para os cidadãos em geral, onde as escolas, câmaras e empresas privadas têm um papel crucial. Algumas autarquias locais já efectuem a recolha deste tipo de resíduo e incorporam-no nas suas frotas de veículos públicos. Cita-se outro exemplo, uma

iniciativa da Câmara Municipal de Leiria que, conjuntamente com a empresa OleoTorres e outras entidades, estão a desenvolver nas escolas primárias, junto do público mais jovem, uma campanha de sensibilização para a importância dos OAU's (da sua recolha e valorização). Para tal, entregaram um recipiente às crianças para que depositem o OAU produzido nas suas casas. Mais tarde, elas levam de volta o recipiente para a escola para o OAU ser recolhido. Juntamente com o recipiente, as entidades também entregaram um folheto com alguma informação acerca do tema.

O gasóleo usado nos transportes privados também já contém uma percentagem de biodiesel em mistura. Pelo que se sabe, já não há a incorporação de OAU's no fabrico de rações animais.

Um dos problemas que havia em 2002 e que ainda hoje se mantém, é a ausência de fiscalização relativamente ao destino final que é dado aos OAU's. Apesar de muitos resíduos de óleo ainda serem despejados no esgoto, o aumento da consciencialização da população para as questões ambientais, tem feito com que a deposição inadequada destes resíduos diminua com o passar do tempo.

Outra dificuldade que havia na altura e que continua a existir é a fiscalização da qualidade dos óleos usados. Hoje em dia existem equipamentos que permitem verificar tal aspecto, porém, além de existirem custos com tais medições, tem de haver também interesse por parte dos proprietários nas características dos óleos que afectam a qualidade dos seus produtos.

Denota-se que existe um grande interesse na investigação e desenvolvimento de novos aproveitamentos energéticos ou outras formas de utilização dos OAU's. Assim, as principais acções a desenvolver relacionam-se com a recolha, sensibilização e fiscalização. Já há algumas campanhas de sensibilização/informação dos diversos agentes do mercado sobre a temática, contudo, ainda tem de se investir mais nesta área, incluindo a sensibilização da população. Além disso, é necessário continuar a batalhar para que seja mais fácil o licenciamento das empresas que pretendem recolher e transformar o OAU em biodiesel; para que hajam incentivos fiscais sobre os biocombustíveis e para que a legislação seja actualizada.

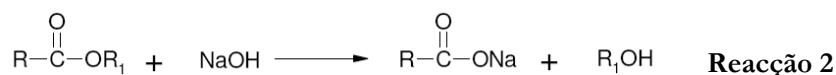
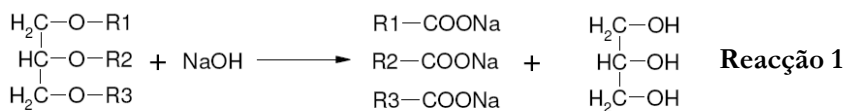
II.5 POSSÍVEIS APLICAÇÕES

O óleo de fritura usado pode ser utilizado para fabricar sabão e ser utilizado como combustível directamente em motores diesel, ou pode ser reciclado para obter um derivado que serve como combustível em mistura com o gasóleo, ou queimado directamente, que se designa por biodiesel (Martines, 2007).

Produção de sabão

Uma das actuais utilizações dos óleos usados é a sua incorporação como MP auxiliar na indústria de sabões. A principal vantagem deste tipo de utilização reside na poupança de matérias-primas virgens, com implicações óbvias económica e ambientalmente. As principais desvantagens residem na necessidade de existir um adequado sistema de recolha e na forte dependência de práticas adequadas de reciclagem, isto porque o óleo recolhido deve apresentar-se “o mais puro possível”, ou seja, caso a fracção recolhida apresente um nível de humidade, acidez e impurezas, ou outras características que não garantam a sua qualidade para este tipo de utilização, o processo de reciclagem será mais dispendioso e demorado (Martines, 2007).

A reacção de produção de sabão envolve a transformação dos triglicéridos e dos ácidos gordos livres, numa mistura de sais de ácidos carboxílicos (o sabão) e de glicerol. De qualquer forma, a produção de ácidos gordos é um passo intermediário quando são utilizados triglicéridos no processo de saponificação. As reacções 1 e 2 utilizadas na produção de sabão, são as reacções de saponificação dos triglicéridos e de saponificação dos ácidos gordos livres, respectivamente (Felizardo, 2003 e Quercus, 2006).



A produção de sabão é efectuada em duas fases. A primeira envolve a conversão dos lípidos em ácidos gordos livres conseguida através da ebulição com uma solução aquosa de hidróxido de sódio. Na segunda fase, adiciona-se cloreto de sódio à mistura anterior para se conseguir fazer precipitar o sabão (sais de ácidos carboxílicos). Na Figura 10 apresenta-se um esquema de produção de sabão a partir de óleos alimentares usados (Felizardo, 2003 e Quercus, 2006).

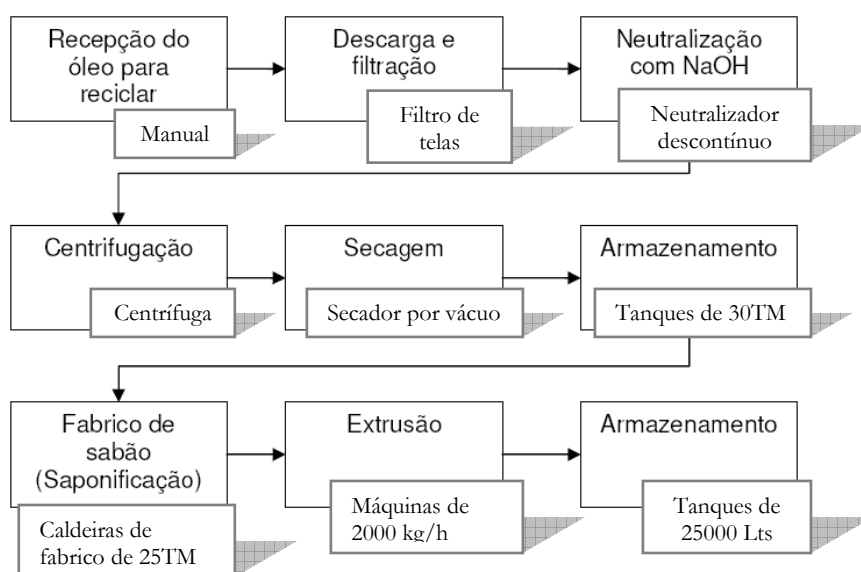


Figura 10. Processo de produção de sabão (Socipole, 2008).

Utilização de óleos para rações

A utilização de óleos alimentares usados para o fabrico de rações tem de ser proibida em Portugal, à semelhança de outros países europeus.

Os óleos alimentares que foram utilizados para fritar possuem na sua composição moléculas tóxicas, pelo que a sua incorporação nos constituintes das rações animais acarretam graves riscos para a saúde pública devido à entrada dessas moléculas na cadeia alimentar (Felizardo, 2003 e Quercus, 2006).

Produção de biodiesel

A utilização de OAU como fonte de produção de biodiesel tem sido unanimemente apontada como uma das melhores soluções para a implantação de um aproveitamento adequado para este resíduo.

A consulta de literatura mostrou que muitos trabalhos têm sido feitos sobre biodiesel, mas apenas recentemente têm sido publicados resultados de estudos efectuados utilizando OAU's.

Porém, os assuntos relacionados com a produção de biodiesel, como as vantagens e desvantagens associadas, serão abordados exhaustivamente no capítulo seguinte.

III BIODIESEL

O conceito de biodiesel pode parecer simples, mas esta aparência é relativamente enganosa dado que o seu uso tem apresentado inúmeras questões de ordem técnica. Neste sentido, pesquisadores de todo o mundo têm demonstrado uma preocupação com estas questões e, em muitos casos, desenvolvido soluções inovadoras. O presente trabalho representa uma tentativa de resumir estas questões, explicar como devem ser encaradas, e apresentar resultados e informações técnicas.

O biodiesel é definido, de acordo com a Directiva 2003/30/CE de 8 de Maio, como éster metílico ou etílico (derivado de alquilésteres de ácidos gordos), obtido a partir de matérias-primas naturais e de fontes renováveis, como óleos vegetais (óleo de palma (dendê), soja, babaçu, amendoim, sementes de girassol, mamona, colza, pinhão, canola, algodão, entre outros), gorduras animais (sebo de gordura animal, óleos de peixe, banha de porco, entre outros) ou residuais (OAU's). A sua utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores a diesel), para utilização como biocombustível, sem necessidade de modificação (AREAM, 2005).

O biodiesel é uma evolução, na tentativa de substituição do óleo diesel, iniciada pelo aproveitamento de óleos vegetais *in natura* ou residuais. Deste modo, o biodiesel é um combustível alternativo que assume um lugar importante no desenvolvimento de uma política energética equilibrada, uma vez que o seu uso está associado a mercados que requerem um combustível que proporcione uma queima limpa, garanta a longevidade dos motores de combustão e se demonstre, simultaneamente, económico em termos energéticos (Silva, 2001). Proteger o meio ambiente e promover a conservação de energia, bem como utilizar fontes alternativas de energia, mediante o aproveitamento económico dos resíduos disponíveis e das tecnologias aplicáveis, são objectivos para melhorar o meio ambiente, a saúde e, consequentemente, a qualidade de vida das pessoas.

O biodiesel é perfeitamente miscível e semelhante ao óleo diesel mineral, podendo ser usado em motores do ciclo diesel sem a necessidade de significantes ou onerosas adaptações. Por ser biodegradável, o que significa que pode ser decomposto como resultado de agentes naturais como as bactérias, e praticamente livre de enxofre e aromáticos, é considerado um combustível ecológico. De acordo com a EPA (Agência de Protecção Ambiental), o biodiesel degrada-se a uma taxa quatro vezes superior ao diesel convencional. Além do exposto anteriormente, também é considerado um produto energético e de alto rendimento. Este biocombustível é considerado não-tóxico, uma vez que é essencialmente originário de plantas e animais, ou de OAU's, pelo que as suas fontes podem ser renovadas por meio da agricultura e/ou da reciclagem.

O biocombustível em estudo pode ser usado puro ou misturado com o gasóleo em diferentes proporções, sem que isso cause qualquer tipo de prejuízo ou perda de desempenho ao motor.

De modo a identificar a proporção da mistura de biodiesel ao diesel de petróleo, convencionou-se, a nível mundial, que a concentração de biodiesel é informada através de uma nomenclatura específica, definida como Bx, onde x corresponde à percentagem em volume do biodiesel. Deste modo e como exemplo, cita-se o termo B20 (do inglês Blend 20%), a mistura mais comum, que significa que uma mistura é constituída por 20% (v/v) de biodiesel e 80% (v/v) de diesel convencional. Assim, B100 refere-se ao biodiesel puro. As misturas mais comuns no mercado mundial variam entre B2 e B20 (Silva, 2007 e Felizardo, 2003).

O biodiesel pode ser obtido através da reacção de transesterificação de qualquer triglicerídeo (elementos predominantes na composição de óleos e gorduras vegetais e animais) com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol). Da reacção obtém-se além do biodiesel, glicerina (de grande aproveitamento na indústria química), considerada como subproduto, uma vez que não é o pretendido na reacção. A reacção de transesterificação pode ser catalisada com recurso a um ácido, base ou enzimas, dependendo da metodologia adoptada (Ramos *et al.*, 2003).

No presente capítulo é efectuada uma caracterização do biodiesel enquanto combustível alternativo aos combustíveis fósseis, bem como uma descrição de todos os elementos inerentes a este biocombustível, tais como, matérias-primas, processo produtivo, equipamentos para a produção de biodiesel, situação actual na Europa e em Portugal, entre outros elementos.

III.1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS

A utilização de combustíveis vegetais em motores diesel é um caso tão antigo como o próprio motor. O biodiesel já vem sendo pesquisado e já é conhecido desde o início do século passado, principalmente na Europa.

É interessante notar que, segundo registos históricos, as investigações relacionadas com a utilização de óleos vegetais em motores diesel foram iniciadas por Rudolf Diesel, inventor do motor Diesel em 1895 (Quercus, 2006).

Em 1900, a sociedade Otto levou à Exposição Universal de Paris um pequeno motor Diesel que usava como combustível óleo de amendoim. Tal demonstração tinha como finalidade mostrar a adaptabilidade do motor; e a experiência funcionou tão bem que poucos visitantes se aperceberam da substituição (Quercus, 2006).

Em 1911, o engenheiro Rudolf Diesel teria afirmado que é possível usar directamente óleos animais e vegetais em motores Diesel. Portanto, a utilização de óleos vegetais como combustíveis não é uma ideia nova (Quercus, 2006).

Nas décadas seguintes, entre 1930 e 1940, as investigações tornaram-se mais sistemáticas e foram realizados numerosos trabalhos experimentais sobre a utilização de combustíveis vegetais (Piwko, 2007). Convém, no entanto distinguir dois períodos (Quercus, 2006):

- 💡 Até 1950, altura em que a indústria petrolífera iniciou um rápido desenvolvimento, abandonando as pesquisas nesta área;
- 💡 Após 1973, devido à crise petrolífera, as pesquisas ganharam um novo impulso e destaque, acompanhadas da incerteza reinante sobre o que podia acontecer com os recursos não renováveis, especialmente sobre os derivados do petróleo, reforçou a ideia dos biocombustíveis.

Até 1950, como o petróleo era abundante e barato, o diesel mineral acabou por se consolidar como fonte de energia para esses motores. O seu inventor, no entanto, anteviu que a produção de combustível vegetal seria um grande estímulo ao desenvolvimento da agricultura. O Brasil chegou a deter, nos anos 1970, uma patente para a fabricação de biodiesel, registada como resultado de pesquisas e testes da Universidade Federal do Ceará. O trabalho, coordenado pelo professor Expedito Parente, utilizava sementes de algodão. A patente expirou, já que a inovação não alcançou receptividade académica nem empresarial, numa época em que o único sinónimo para combustível automotor era os derivados de petróleo. Foram necessárias mais de três décadas para que o sonho do professor cearense se tornasse realidade (Noel, 2006).

A utilização directa de óleos vegetais como combustível foi rapidamente superada pelo uso de óleo diesel derivado de petróleo devido a factores tanto económicos como técnicos. Àquela época, os aspectos ambientais, que hoje privilegiam os combustíveis renováveis como o óleo vegetal, não foram considerados importantes. Nos dias de hoje, devido ao reconhecimento dos perigos ambientais provenientes da utilização dos produtos derivados do petróleo e pelas consequências que o aquecimento global tem e virá a ter no futuro do clima do planeta, vários trabalhos estão a ser desenvolvidos nesta área.

III.2 VANTAGENS E DESVANTAGENS NA UTILIZAÇÃO DO BIODIESEL

A utilização de combustíveis fósseis influencia negativamente a qualidade e o equilíbrio do meio ambiente, causando um grande impacto no ecossistema regional, como por exemplo, os altos índices de poluição dos grandes centros urbanos e o derrame de petróleo no mar (Silva, 2007).

As altas emissões de monóxido de carbono (CO), óxidos de azoto (NO_x) e dióxido de enxofre (SO₂) são apontadas como as principais causas das chuvas ácidas, extremamente prejudiciais à fauna e à flora terrestre.

Além disso, esses combustíveis fósseis possuem uma taxa de emissão de dióxido de carbono (CO₂) muito alta, factor directamente relacionado com o problema do efeito de estufa e as suas consequências (aumento da temperatura global, derretimento das calotas polares, desequilíbrio ecológico, entre outros) (Silva, 2007).

A utilização de combustíveis renováveis ou biocombustíveis, como o biodiesel, ou de misturas deste com o diesel fóssil apresenta, de acordo com diversos estudos efectuados, inúmeras vantagens, nomeadamente ambientais, técnicas e energéticas (Tabela 6).

O uso de biodiesel além de resolver os problemas provocados pela descarga de óleos usados nas ETAR's, como o entupimento de condutas, fornece também um combustível alternativo ao gasóleo, reduzindo a dependência externa do país em combustíveis fósseis. Uma vez que o biodiesel é uma energia renovável, o estudo dos impactes ambientais causados por este, devem contemplar, para além da combustão, o processo de produção (Felizardo, 2003).

Tabela 6. Vantagens técnicas e ambientais do biodiesel (Knothe, 2008; Lima, 2006; Cánepa, 2003).

Vantagens	
Técnicas	Ambientais
<ul style="list-style-type: none"> ☛ Pode ser utilizado directamente em motores diesel, sem necessidade de adaptação do motor; ☛ Combustível miscível com o gasóleo, podendo ser utilizado em várias proporções dependendo do tipo de motor; ☛ Não se registam diferenças significativas no desempenho dos motores aquando da substituição do gasóleo pelo biodiesel (ou em qualquer % de mistura) em termos de poder de ignição, consumo de combustível e performance atingida pelo motor; ☛ Maior teor médio de oxigénio (11%); ☛ Elevado ponto de fulgor; ☛ Elevado número de cetanos (> 50), assim, a combustão é mais completa diminuindo as emissões de gases nocivos à saúde (melhoria no desempenho da ignição); ☛ Capacidade lubrificante superior ao gasóleo, o que aumenta a vida útil dos motores; ☛ Maior poder dissolvente, o que evita a acumulação de resíduos (não se obstruem as tubagens e o interior do motor mantém-se limpo); ☛ Fácil transporte e armazenamento, dado que possui um ponto de combustão superior ao gasóleo e é muito estável (baixo risco de explosão, sendo necessário uma fonte de calor acima de 150°C para explodir). 	<ul style="list-style-type: none"> ☛ Redução nas emissões atmosféricas, de gases nocivos e com efeito estufa, nomeadamente nas emissões de CO₂, CO, HC e partículas (PM) (Figura 8); ☛ Libertação de gases de combustão isentos de Óxidos de enxofre (SO_x), principais causadores das chuvas ácidas, quando produzido a partir de MP vegetal; ☛ Emissão de gases livres de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH's, potencialmente cancerígenos) (Yang <i>et al.</i>, 2007); ☛ Não tóxico; ☛ Energia renovável e economicamente atractivo, pois as terras cultiváveis podem produzir uma enorme variedade de oleaginosas como fonte de MP e os OAU's também podem ser valorizados, evitando a sua rejeição como resíduo; ☛ Combustível cuja queima proporciona uma redução de odores; ☛ Biodegradável (98% ao fim de 21 dias), pois uma mistura de 20% de biodiesel com gasóleo convencional degrada-se duas vezes mais rápido que o gasóleo puro.

Apesar de não serem necessárias alterações na tecnologia (peças e componentes), o biodiesel tem que apresentar uma qualidade definida, segundo as especificações na Norma, uma vez que surgem problemas de degradação natural por se tratar de um produto natural e biodegradável.

Os impactes ambientais das emissões constituem uma característica básica importante para a preservação da fauna e da flora. A redução das emissões das partículas e dos hidrocarbonetos não queimados apresenta-se como uma vantagem, pois as primeiras têm efeitos nocivos à saúde, e os segundos contribuem para a formação de poluição e destruição da camada de ozono. Assim, pela equação geral da combustão, é possível constatar pelos produtos formados que alguns deles são inofensivos e outros perigosos para a fauna e a flora (Figura 11).

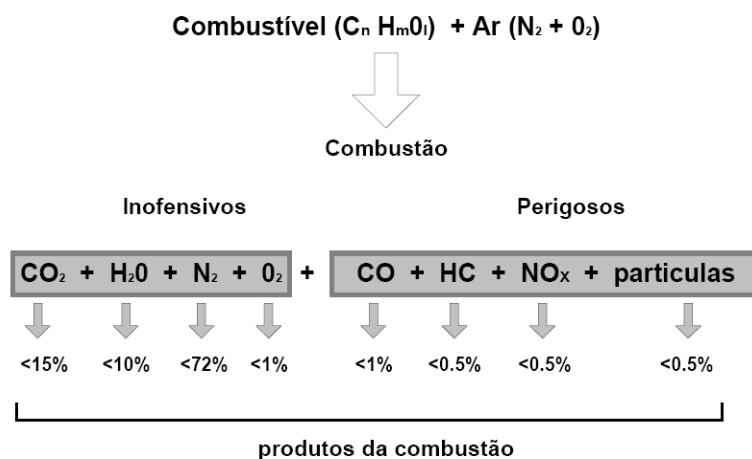


Figura 11. Equação geral da combustão com produtos formados na combustão.

Pelas vantagens citadas, o biodiesel proporciona um aumento da vida útil dos motores. Além disso e de acordo com as vantagens ambientais referidas, a Figura 12 e a Tabela 7, apresentam, respectivamente, uma comparação entre as emissões (kg de emissões/100 km) ocorridas entre o biodiesel a 20% e o gasóleo, e entre o biodiesel a 100% e 20%; reforçando a ideia de que as emissões são inferiores para o biodiesel ao nível do CO , CO_2 , SO_2 , HC e PM . Somente as emissões de NO_x apresentam valores mais elevados quando se utiliza biodiesel.

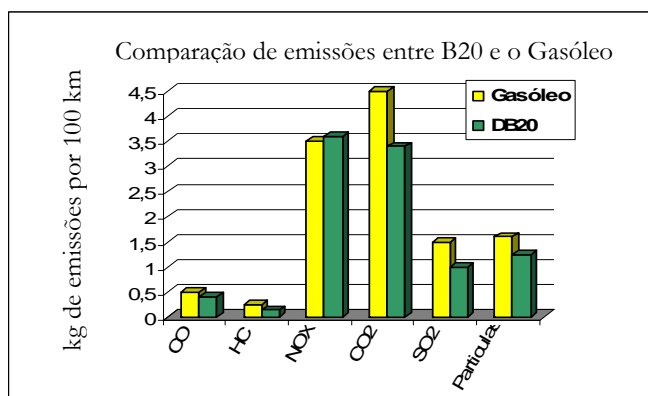


Figura 12. Comparação de emissões entre o B20 e o gasóleo (Dieselbase, 2007).

Tabela 7. Comparação das emissões na queima de biodiesel puro e em mistura (B20) (EPA, 2008).

Tipo de emissão	B100 (%)	B20 (%)
Hidrocarbonetos não queimados	- 67	- 20
Monóxido de carbono	- 48	- 12
Partículas	- 47	- 12
NOx	+ 10	+ 2
Óxido de enxofre	- 100	- 20
Compostos aromáticos (PHA)	- 80	- 13
Dióxido de carbono	- 40	- 8

*Proveniente de fontes renováveis, poupança de 2,4Kg de CO₂ por cada Kg de biodiesel

Este combustível possui uma avaliação completa das emissões e potenciais efeitos na saúde das pessoas, incluindo os testes mais rigorosos das emissões de combustíveis e aditivos, realizadas pelos E.U.A.

Apesar de também haver emissão de CO₂ (e nenhum outro resíduo nocivo ao meio ambiente), estudos apontam para uma redução destas emissões em 40% e diminuição das propriedades carcinogénicas do combustível diesel em 80%, aquando da utilização de B100, relativamente ao diesel de petróleo (EPA, 2008). Portanto, ao nível destas emissões, o balanço é largamente favorável aos ésteres. Por exemplo, 1TEP (tonelada equivalente de petróleo) de gasóleo provoca a emissão de 3,4 t de CO₂, enquanto que 1TEP de éster provoca a emissão de 1,7 t de CO₂ (Quercus, 2006). A redução das emissões de CO₂ é visível na Figura 12.

Pelo acima exposto, e de acordo com muitos investigadores, a combustão de biodiesel proporciona a emissão de gases com efeito de estufa, tal como o dióxido de carbono, porém, a quantidade libertada é equivalente à quantidade que é consumida durante o processo de fotossíntese das plantas (DL N.º 62/2006). Por conseguinte, as fontes de biomassa são consideradas neutras, relativamente aos danos climáticos derivados do efeito estufa (reduz o aquecimento global). Estas mesmas plantas serão utilizadas mais tarde como fonte de MP para a produção de novos biocombustíveis, sendo, por esse motivo, denominados de energias renováveis e permitindo a existência de um ciclo de CO₂ fechado, quando produzido a partir de biomassa (Figura 13) (Silva, 2007). Tal facto representa, simultaneamente, um auxílio para o cumprimento do *Protocolo de Quioto* e uma vantagem ambiental, pois permite a utilização dos créditos de carbono vinculados ao Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL). O *Protocolo de Quioto* sugeriu a fabricação e utilização do biodiesel e do álcool como uma das maneiras mais eficazes de diminuir a poluição da atmosfera.

É de referir que caso os OAU's não sejam utilizados para o fabrico de biodiesel irão degradar-se naturalmente e dar origem à libertação de CO₂.

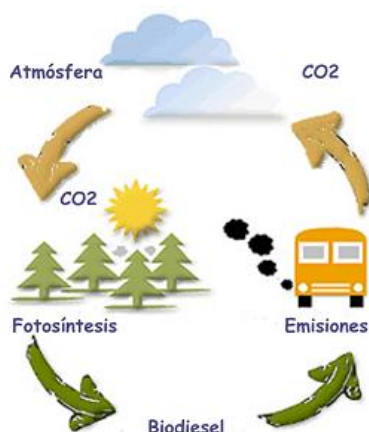


Figura 13. Ciclo do dióxido de carbono na produção de biodiesel (Piwko, 2007).

Do ponto de vista ambiental, as vantagens da utilização do biodiesel são muito significativas. A vantagem da utilização de biodiesel face à utilização de óleos e gorduras é muito importante, visto que no processo de produção se remove o glicerol, o que permite evitar a formação de acroleína, que como foi referido anteriormente, é extremamente tóxico. A reduzida toxicidade do biodiesel, o facto de ser biodegradável, não conter enxofre e não aumentar a emissão de gases causadores do efeito de estufa, associadas à facilidade e rapidez do processo de transesterificação, são vantagens responsáveis pela crescente popularidade do biodiesel junto da sociedade (Knothe, 2008 e Oliveira, 1999).

A energia específica do biodiesel é aproximadamente 5% inferior à do gasóleo, mas o seu elevado número de cetano compensa esta diferença, daí que o rendimento energético de ambos os combustíveis seja essencialmente o mesmo (Dieselbase, 2007).

Além das vantagens ambientais e técnicas, e não menos importantes, podem citar-se as vantagens económicas e sociais (Tabela 8).

Tabela 8. Vantagens económicas e sociais do biodiesel (Caetano *et al.*, 2008; Cánepa, 2003; Lima, 2006).

Vantagens	
Económicas	Sociais
<ul style="list-style-type: none"> • A utilização do biodiesel reduz o custo de operação dos veículos; • Proporciona uma diminuição do volume de combustíveis (gasóleo refinado) importados e possibilita uma maior independência do sector energético nacional face às importações de combustíveis; • Possibilita uma diminuição no pagamento das taxas de emissão de CO₂; • Proporciona uma redução dos custos operacionais das ETAR's. 	<ul style="list-style-type: none"> • O uso do biodiesel em substituição do gasóleo pode proporcionar a criação de um novo sector económico auto-suficiente (independente dos constrangimentos internacionais ligados ao petróleo); • Este novo sector tem outras vantagens como a criação de novos postos de trabalho directos e indirectos, tais como, recolhedores de OAU e gorduras residuais, funcionários de unidades de pré-tratamento e transformação, responsáveis pela distribuição do combustível, entre outros; • Quando a MP são óleos vegetais puros, promove o desenvolvimento da plantação de espécies vegetais usadas na produção de biodiesel (soja, girassol, entre outros), permite uma redução dos terrenos em pousio, e evita a desertificação nas zonas rurais mais desfavorecidas; • As pequenas/médias plantas para a produção de biodiesel podem ser implantadas em diferentes regiões do país, aproveitando a MP disponível em cada local.

Em Portugal há muitas terras aráveis que podem produzir uma enorme variedade de oleaginosas, principalmente nos solos menos produtivos, com um baixo custo de produção. Todavia, a produção de biodiesel é influenciada pelas condições meteorológicas. Deste modo, a comercialização de biodiesel de OV's além de provocar um grande impacto na cadeia produtiva, necessita de uma grande articulação nos diversos elos das cadeias produtivas. Porém, este assunto não será abordado, pois o tema em estudo é os óleos alimentares usados.

Enquanto combustível o biodiesel também apresenta algumas desvantagens relativamente ao gasóleo, principalmente a nível técnico e ambiental (Tabela 9).

Tabela 9. Desvantagens técnicas e ambientais do biodiesel (Quercus, 2002 e Dieselbase, 2007).

Desvantagens	
Técnicas	Ambientais
<ul style="list-style-type: none"> 🔥 Ponto de congelação entre os 0-5°C, podendo ocorrer problemas na passagem do biodiesel do depósito para o motor; 🔥 Incompatibilidade com alguns materiais, promovendo a corrosão de componentes de borracha (necessário substituir elastómeros e outros materiais das juntas) e ocasionar a dissolução da pintura do veículo (necessário usar tintas resistentes) e do asfalto; 🔥 Após a primeira utilização poderá ser necessário substituir os filtros antes do tempo normal, dependendo da sujidade no sistema de abastecimento e no depósito de combustível; 🔥 Menor poder calorífico; 🔥 Problemas no motor aquando da utilização directa de óleos vegetais sem recorrer ao processo de transesterificação; 🔥 Custos de produção elevados, tornando-o pouco competitivo a menos que existam incentivos fiscais. 	<ul style="list-style-type: none"> 🔥 Aumento nas emissões de aldeídos e de NOx (Tabela 7); 🔥 Aumento da emissão de acroleína (uma substância muito tóxica, que se forma pela decomposição química do glicerol); 🔥 A produção intensiva da MP de origem vegetal leva a um esgotamento das capacidades do solo, o que pode ocasionar a destruição da biodiversidade; 🔥 Pode não existir mercado para a quantidade de glicerina obtida como subproduto, incentivando a pesquisa de novas alternativas, caso contrário é mais um resíduo que se produz.

Uma das grandes desvantagens é o aumento das emissões dos óxidos de azoto, porém, actualmente, estão a ser pesquisadas tecnologias para reduzir tais emissões.

Segundo diversos testes de desempenho e performance, um outro aspecto importante a ter em conta e aliado às desvantagens, é o aumento do consumo, em litros por hora, de biodiesel e respectiva % de mistura de gasóleo, com o aumento do teor de biodiesel na mistura (Tabela 10).

Tabela 10. Consumo (L/h) de gasóleo e misturas de gasóleo e biodiesel testados num gerador de energia (Química Nova, 2005).

Combustível	Gasóleo	B5	B10	B20	B40	B60	B80	B100
Consumo (L/h)	0,6981	0,6760	0,6571	0,6875	0,7115	0,7255	0,7555	0,7914

A grande questão que agora se levanta, no entanto, é se os biocombustíveis podem substituir os fósseis de uma maneira ambientalmente correcta e sustentável. Porém, como este estudo trata dos OAU's como MP e a população usa-os e rejeita-os, a questão que hoje mais controvérsia causa, os “combustíveis vegetais”, que são produzidos a partir da colheita agrícola, não é significativa; pelo contrário, dá-se um destino a um resíduo que não teria um destino final adequado. Assim, cogita-se que poderá haver uma subida nos preços dos alimentos, provocada pelo aumento da procura de MP para a produção de biodiesel. Uma das soluções seria incentivar a utilização de *Jatropha* como MP, uma vez que esta não é usada para consumo humano. Muitos investigadores e empresários do sector argumentam que esta opção pode retirar mais energia para produzir do que o oferecido pelo seu retorno, colocando também em causa a possível diminuição da quantidade de bens alimentícios ao dispor da população.

Comparando as vantagens e as desvantagens, quer técnicas quer ambientais, económicas ou sociais, é possível concluir que, actualmente, existem mais vantagens comprovadas que desvantagens para a produção de biodiesel, principalmente a nível ambiental e se o biodiesel provier de OAU's.

III.3 SITUAÇÃO ACTUAL DO BIODIESEL NA EUROPA

Diversos países europeus começaram a fabricar biodiesel no início da década de 90. Mesmo tendo sido desenvolvido no Brasil (os governos não se interessaram pelo processo e a patente existente perdeu a validade), a Europa foi o principal mercado produtor e consumidor de biodiesel em grande escala (Lima, 2004).

Os crescentes problemas associados às emissões de gases poluentes para a atmosfera da indústria dos transportes, tornou necessário a implementação de programas ambientais para a redução da poluição e os incentivos à utilização de energias renováveis faz parte dessa estratégia. Assim sendo, a Comunidade Europeia, os Estados Unidos, a Argentina e outros países vêm estimulando a substituição do petróleo por combustíveis de fontes renováveis, incluindo principalmente o biodiesel, diante da sua expressiva capacidade de redução da emissão de diversos gases.

De facto, em muitos países europeus, conforme é descrito abaixo, devido ao preço elevado do combustível diesel e aos incentivos fiscais associados à utilização de combustíveis renováveis, o uso do biodiesel tornou-se economicamente atractivo (Felizardo, 2003).

Em Portugal não existem esses incentivos que tornam o biodiesel tão atractivo, mas mesmo assim o País esforça-se por avançar nesta área.

Actualmente, os biocombustíveis estão a ser testados em várias partes do mundo. Países como Eslováquia, Espanha, Alemanha, França, Áustria, Dinamarca, República Checa, Itália, Portugal, entre outros, já produzem biodiesel comercialmente, estimulando o desenvolvimento a escala industrial (Figura 14). Nos dias de hoje, mais de 20 empresas integram a European Biodiesel Board (EBB) e produzem biodiesel na Europa e o mercado tem crescido de forma exponencial.

Na Europa usa-se predominantemente a colza, por falta de alternativas, embora se fabrique biodiesel também com óleos residuais de fritura e resíduos gordurosos. Ao Governo não cabe fazer as escolhas, mas sim estimular as alternativas que mais contribuam para gerar empregos e promover a inclusão social (Prossiga, 2008).

Na Europa foi assinado, em Maio de 2003, uma Directiva pelo Parlamento Europeu, visando a substituição de combustíveis fósseis por combustíveis renováveis. A proposta é ter 5,75% em 2010.

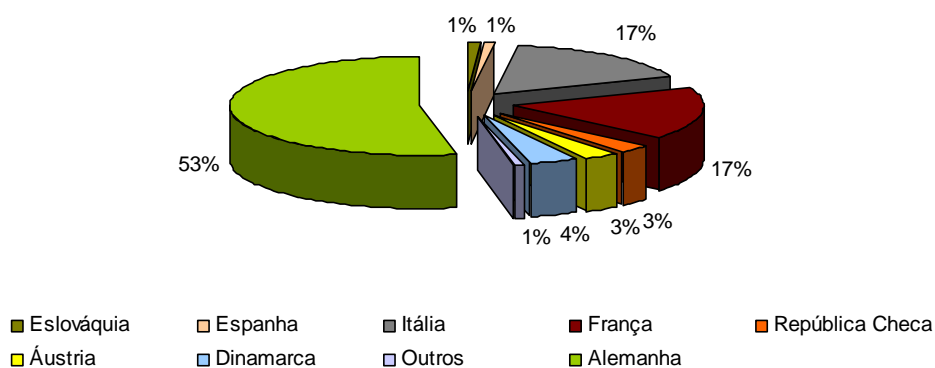


Figura 14. Principais países produtores de biodiesel em 2006 (EBB, 2008).

🔥 Alemanha

Na Alemanha, a primeira unidade piloto de produção de biodiesel foi construída em 1991 e apresentava uma capacidade de 1.000 L/dia. A Alemanha, em 2004, dispunha de uma capacidade instalada de produção de 265.000 ton/ano e estavam à data planeadas mais três unidades com uma capacidade total de cerca de 160.000 ton/ano. Um aspecto importante está relacionado com o fornecimento deste combustível; desde 1995 aproximadamente 350 estações de serviço vendem biodiesel, sendo que em 2002 este número aumentou para mais de mil. Hoje, o maior produtor mundial é a Alemanha onde há quase 2.000 postos que vendem biodiesel puro e uma produção de mais de 1 bilhão de litros por ano, sendo responsável por cerca de 42% da produção mundial. Os resultados positivos obtidos com a utilização de biodiesel em motores diesel comuns resultaram no uso alargado deste combustível em toda a Alemanha (Felizardo, 2003).

A Alemanha estabeleceu um expressivo programa de produção de biodiesel a partir da colza, sendo hoje o maior produtor e consumidor europeu de biodiesel. O modelo de produção na Alemanha, assim como noutros países da Europa, tem características importantes. Nesse país, os agricultores plantam a colza para fornecer naturalmente azoto aos solos exauridos deste elemento, e dessa planta extraem óleo, que é a principal MP para a produção do biodiesel.

Depois de produzido, o biodiesel é distribuído de forma pura, isento de qualquer mistura ou aditivação. Nos postos de venda de biodiesel, uma mesma bomba conta com dois bicos, sendo um para óleo diesel de petróleo e o outro, com selo verde, para biodiesel. Grande parte dos usuários misturavam, nas mais diversas proporções o biodiesel com o diesel comum, até ganhar confiança no biodiesel, cerca de 12% mais barato. Esse menor preço é decorrente da isenção de tributos em toda a cadeia produtiva do biodiesel (Lima, 2004).

🔥 **França**

Em França, o biodiesel é produzido a partir de óleo de colza, sendo o combustível vendido directamente às indústrias petrolíferas, que misturam o produto a 5% com o diesel fóssil e vendem a mistura como combustível para caldeiras e para os transportes (Felizardo, 2003).

Actualmente, a França possui 1.500 postos de abastecimento e 500 milhões de litros/ano de capacidade, o que faz deste país o segundo maior produtor europeu de biodiesel (Prossiga, 2008). As motivações e os sistemas produtivos na França são semelhantes aos adoptados na Alemanha, porém o combustível é fornecido no posto já misturado com o óleo diesel de petróleo na proporção actual de 5%. Contudo, esse percentual deverá ser elevado para 8%. Actualmente, os autocarros urbanos franceses consomem uma mistura com até 30% de biodiesel (Lima, 2004).

Em França, mais de 30 cidades juntaram-se para formar o “Club de Villes Diester”, uma associação com o objectivo de promover a qualidade técnica e ambiental do biodiesel, o qual é misturado a 30% com o diesel em frotas de transportes públicos (Felizardo, 2003).

🔥 **Outros países**

Vários outros países têm demonstrado interesse no biodiesel, seja para produzir, seja para comprar e consumir.

Na **Áustria**, o biodiesel é produzido a partir de óleo de colza e de girassol, sendo este país capaz de produzir 35.000 ton/ano. A isenção de imposto para o biodiesel puro é aproximadamente 95%. Além da utilização a 100% em transportes públicos, a partir de 2000 o biodiesel passou a ser utilizado a 2% juntamente com o diesel fóssil (Felizardo, 2003).

Em **Itália**, o biodiesel é também produzido a partir de óleo de colza e de girassol e é utilizado puro como combustível para aquecimento e em misturas com o diesel para os transportes. O produto é distribuído através de uma rede de distribuidores autorizados. A utilização de biodiesel em mistura com o diesel fóssil, encontra-se em franco crescimento no sector público e privado dos transportes. A Itália tem uma capacidade de produção instalada de cerca de 1,1 milhões de ton/ano. Porém, há uma diferença entre a capacidade instalada e a produção real, justificada pelos elevados custos de produção e a política incerta do governo relativamente aos benefícios fiscais. De facto, a Itália possui um sistema de quotas que restringe a quantidade de biodiesel que em cada ano está isento de impostos (Felizardo, 2003).

Países como a **Bélgica**, a **Inglaterra**, a **Suécia**, a **Tchecoslováquia**, a **Espanha**, a **Holanda** e a **República Checa** já estão bem adiantados no tema, possuindo também unidades indústrias de produção de biodiesel. No entanto, a utilização deste combustível não é tão generalizada como nos casos da França e Alemanha (Lima, 2004).

Nos **Estados Unidos**, estados como a Califórnia já têm uma legislação específica obrigando as empresas a substituir os combustíveis fósseis por outras fontes menos poluidoras como o hidrogénio, o álcool e o biodiesel até 2020 (Prossiga, 2008).

O **Japão** também tem demonstrado interesse em importar biodiesel. Alguns países europeus, onde se incluem os países do norte e do leste, além da Espanha e da Itália, cogitam não somente produzir, mas também importar biodiesel. A questão ambiental constitui a verdadeira força motriz para a produção e consumo dos combustíveis limpos oriundos da biomassa, especialmente do biodiesel (Lima, 2004).

💡 **Dados de produção da União Europeia**

A produção de biodiesel nos países da UE durante 2001 aumentou em mais de 20%, atingindo um total de 853.700 toneladas. França e Alemanha foram os maiores produtores europeus em 2001. A Tabela 11 aborda a situação da produção de biodiesel em 2001 em alguns países de destaque no cenário internacional.

Tabela 11. Produção de biodiesel em países da União Europeia (EBB, 2008).

País	Produção estimada em 2001 (ton)	Capacidade de produção em 2002 (ton)
Itália	156 300	419 000
Áustria	29 000	95 500
França	373 900	502 000
Suécia	1 000	8 000
Alemanha	307 500	1 023 000
Total	853 700	2 085 500

Pretende-se neste capítulo efectuar uma breve avaliação das soluções presentes a nível internacional para o resíduo de OAU's. As soluções identificadas são o resultado de experiências piloto testadas localmente (embora em diferentes latitudes) e que foram sendo sucessivamente alargadas e estendidas para diferentes contextos. São essas experiências, seus resultados e contextos que irão ser apresentados sumariamente nas Tabelas 12 e 13 (Felizardo, 2003 e INR, 2004).

Tabela 12. Levantamento a nível comunitário da Gestão de OAU's (Felizardo, 2003 e INR, 2004).

País	Legislação	Recolha	Dados estatísticos	Destino final	Observações
Holanda	-	Por empresas especializadas	-	Geralmente exportados para produção de biodiesel	Não desenvolveram ainda políticas ou legislação específica para este fluxo
Itália	Abrange a recolha dos grandes utilizadores de óleos, tais como: restaurantes e similares; os responsáveis devem ter um relatório de input/output dos óleos	Existe um consórcio para a recolha de OAU's (CONOE)	Fornecidos pela CONOE	Produção de biodiesel (~10000 – 12000 t em 2001/2002)	Os recursos financeiros do consórcio CONOE provêm da sua actividade, da gestão patrimonial do fundo do consórcio, das quotas e da contribuição para a reciclagem a cargo do produtor/importador do OA destinado ao mercado interno
Bélgica	É prevista a entrada em vigor de nova legislação nesta área	No caso do sector doméstico têm a recolha organizada em ecocentros que incluem este fluxo e porta-a-porta. No sector da restauração, a recolha é levada a cabo pelas empresas privadas.	Apresenta valores estimados	Geralmente exportados para produção de biodiesel ou outros	É prevista a implementação de um ecovalor, baseado na responsabilidade do produtor, sendo que esse valor recairá indirectamente no consumidor no óleo novo
Áustria	Recolha selectiva obrigatória; foram publicadas as directrizes relativas a este fluxo no Plano de Gestão de Resíduos de 2001	Recolha selectiva desde os anos 80; organizada a nível regional pelos produtores em associação com a Associação de Gestão de Resíduos local; contentores normalizados.	Em 2000, 41000 toneladas recolhidas: 2000 t da indústria, 15000 t da restauração, 24000 t do sector doméstico.	Utilização na produção de biodiesel com extracção de glicerina na saponificação e na produção de lubrificantes.	Contribuição financeira aplicada nos recolhedores de OAU's em não particulares.

Tabela 13. Algumas sugestões identificadas a nível internacional (Felizardo, 2003 e INR, 2004).

País	Tipo de recolha	Locais de recolha	Entidade responsável	Destino final
EUA	Porta-a-porta	Restaurantes	Câmaras, entidades privadas	<ul style="list-style-type: none"> Produção de biodiesel; Criação de uma estação de serviço de biodiesel para abastecimento individual ou companhias de transporte.
		Restaurantes, cantinas, escolas, hospitais	A autoridade local fornece uma lista de retomadores	
Áustria	Porta-a-porta	Restaurantes, unidades de hotelaria	Organização sem fins lucrativos	<ul style="list-style-type: none"> Produção de biodiesel
Espanha	Porta-a-porta	Municípios, condomínios habitacionais, unidades de hotelaria, estabelecimentos de restauração, serviços de <i>catering</i> , hospitais, colégios,	Câmaras, entidades privadas	<ul style="list-style-type: none"> Indústria química; Indústria energética; Produção de combustíveis biodegradáveis; Produção de cera, sabão, lubrificantes; Fabrico artesanal de sabão; Envio para países em via de desenvolvimento.
	Instalação de depósitos em locais de fácil acessibilidade	Centros comerciais, mercados		<ul style="list-style-type: none"> Produção de fertilizantes; Indústria química (ceras, tintas, vernizes, lubrificantes); Produção de biodiesel.
		Cafetarias e refeitórios (universidade)	Acordo entre a universidade e uma associação de ex-toxicodependentes e doentes com sida	<ul style="list-style-type: none"> Produção de biodiesel.

III.3.1 EM PORTUGAL

Em Portugal, o biodiesel já não é apenas produzido a escala piloto ou para consumo próprio. Hoje em dia, existe uma maior mobilização para a utilização deste combustível, havendo actualmente algumas empresas que funcionam nesta área, quer na recolha, aproveitamento, valorização e tratamento dos OAU quer na produção de Biodiesel, tais como:

SPACE – Gestão de Resíduos, Lda

É uma empresa com três unidades em funcionamento: uma em Bucelas, uma em Famalicão e outra em Setúbal.

Apresenta dois grandes objectivos: a produção de Biodiesel a partir de OAU's e a comercialização e gestão de equipamentos de produção de Biodiesel. Como tal e na sequência destes objectivos, efectua a recolha e o tratamento de OAU's para posterior produção de Biodiesel (SPACE, 2008).

REVOLTA

A Revolta – Valorização de Resíduos, S.A. é uma empresa que opera na área do ambiente, capaz de colocar à disposição do mercado soluções tecnicamente evoluídas, de modo a dar respostas inovadoras e valorizantes aos problemas dos resíduos. Aluga e comercializa equipamentos e contentores para deposição de OAU's.

A sede e os escritórios funcionam no Pólo Tecnológico de Lisboa, empreendimento ligado ao INETI e ao IAPMEI, cujo objectivo é a promoção de novas tecnologias. Foi a primeira empresa a instalar-se neste complexo.

DIESELBASE

A Dieselbase, Energias Renováveis, Lda. que iniciou a sua actividade em 2002, tem como principal objectivo a produção de Biodiesel e o fornecimento de Consultoria Técnica e Formação na área dos biocombustíveis. Realiza também o serviço de recolha e tratamento/valorização de OVU promovendo assim a Reciclagem e Reutilização destes resíduos como fonte de Energia Renovável em todo o tipo de entidades onde este resíduo é gerado. Para tal, foi implementado um sistema de gestão de recolha de óleos vegetais usados optimizado de maneira a minimizar os percursos e maximizar a cobertura geográfica. A Dieselbase produz Biodiesel do tipo FAME, utilizando como matéria-prima o óleo vegetal de frituras usado que obtém através de um sistema de recolha em restaurantes, bares, empresas de catering, indústrias de alimentação, cantinas/refeitórios de escolas, hospitais e empresas, entre outros (Dieselbase, 2008).

ÓLEOTORRES

É uma empresa situada em Torres Novas que está certificada para a recolha de OAU's e posterior encaminhamento para produção de Biodiesel. A recolha é ao nível do sector doméstico, hotelaria, restauração e refeitórios, em qualquer zona do país.

A OleoTorres possui uma Autorização Prévia para a gestão de resíduos, a qual refere que a empresa está autorizada a efectuar operações de recolha, transporte, armazenamento e valorização dos OAU's recolhidos.

BIOLOGICAL

A BIOLOGICAL – Gestão de Resíduos Industriais, Lda. é uma empresa licenciada, que tem como objectivo social a gestão de resíduos industriais, produção e comercialização de biodiesel, recolhendo e tratando os óleos e gorduras vegetais usados provenientes das fritadeiras de restaurantes e grandes cozinhas, para posterior produção de Biodiesel.

A empresa funciona nas instalações da SEBOL – Comércio e Indústria de Sebo, S.A, localizada na freguesia de Santo Antão do Tojal, concelho de Loures e distrito de Lisboa.

A Biological dispõe de uma rede Nacional com frota própria, que actua em vários sectores: Produção, Comércio e Serviços. Após o tratamento, esses óleos são enviados para a Bionor Transformacion, S.A. em Bilbao (Espanha) (Biological, 2008).

SOCIPOLE

É uma empresa situada no Porto que efectua a recolha, transporte e o tratamento de OAU's e utiliza parte do resíduo para a produção de sabão. A empresa já possui uma licença para o fabrico de sabão e possui uma licença provisória para a reciclagem de OAU's. Após a recepção do resíduo, este é tratado e consumido na produção de sabão, que é exportado.

A empresa tem parcerias com várias empresas distribuídas pelo país, daí que se possa afirmar que a recolha é a nível nacional.

A nível interno deve dizer-se que é uma empresa não poluente, pois não resulta do fabrico de sabão qualquer resíduo (Socipole, 2008).

FILTRAFRY

É uma empresa que dispõe de serviços direccionados para a restauração e hotelaria, que garantem ao cliente a limpeza das fritadeiras, análises de controlo da qualidade do óleo, recolha dos resíduos no local, limpeza de exaustores, grelhas e filtros. A análise da qualidade do óleo é a etapa inicial. Um operador da empresa limpa a fritadeira com um sistema de aspiração. A filtragem do óleo terá que ser realizada periodicamente. A empresa assegura ainda a recolha de OAU's e encaminha-os para empresas produtoras de Biodiesel, evitando que os resíduos tóxicos sejam lançados na rede de esgotos pública (Qualivip, 2008).

IBEROL

A Iberol – Sociedade Ibérica de Oleaginosas S.A., situada em Alhandra, no concelho de Vila Franca de Xira, iniciou a actividade em 2006. A empresa possui duas unidades de produção de biodiesel.

A matéria-prima utilizada provém principalmente de óleos vegetais virgens extraídos do girassol, palma, soja e colza. Também os OAU's resultantes da fritura dos alimentos podem ser valorizados como matéria-prima para a produção de biodiesel. O laboratório da fábrica de biodiesel realiza o controle de qualidade da matéria-prima e dos produtos fabricados de modo a garantir o cumprimento das normas EN14224 e da British Standard, BS 2621.

A produção é contínua, e a fábrica labora 24 horas por dia, entregando o total da produção (100.000 t/ano) à indústria refinadora para incorporação nos combustíveis rodoviários.

Existem diversos gestores de resíduos, mas ao nível de OAU's eles não abundam, uma vez que é uma área ainda com muitos aspectos por explorar. Assim, além dos citados, ainda existem outras empresas que efectuem a recolha, o armazenamento e o encaminhamento dos resíduos, como a **Recilimpa**, situada a Sul de Portugal (Algarve), a Tratis, localizada em Tondela, entre outras. Ao nível da produção de biodiesel a partir de OV's não usados, existem muitas outras empresas, mas como o objecto de estudo do presente trabalho não é este tipo de óleo não é dado muito ênfase. Porém, cita-se por exemplo a Prio. A **Prio Biocombustíveis, SA.** é uma empresa do Grupo Martifer e iniciou a produção de biodiesel em 2007, numa Fábrica localizada na Gafanha da Nazaré. As principais MP's usadas pela empresa são a colza e o girassol.

Além das empresas, também existem Projectos já implementados e concretizados no âmbito da produção e utilização de Biodiesel.

Universidade de Coimbra versus Câmara Municipal Coimbra

Dois organismos da Universidade de Coimbra (departamento de Engenharia Química e os Serviços de Acção Social) e a Câmara Municipal de Coimbra juntaram-se num consórcio para recolher e transformar OAU's em Biodiesel para utilização em veículos, nomeadamente em autocarros e carros do lixo. A Câmara Municipal de Coimbra, no âmbito do Projecto Biodiesel, já dispõe de veículos da sua frota movidos a Biodiesel (Felizardo, 2003; INR, 2004; CMC, 2008).

A Universidade e a Câmara Municipal de Coimbra são um dos exemplos, pois há muitos outros organismos a seguir as pegadas, como é o caso da Câmara Municipal de Sintra (CMS) e da Câmara Municipal de Oeiras (CMO).

Sintra

A 30 de Setembro de 2005 foi inaugurada nas instalações da HPEM – Higiene Pública Municipal, localizada em Vila Verde, Sintra, o primeiro posto de Biodiesel em Portugal. Saliente-se que, desde 2003, a Câmara Municipal de Sintra (CMS) tem vindo a recolher OAU's nas escolas, nas cantinas, nos restaurantes e nas juntas de freguesia, objectivando a sua valorização e produção de Biodiesel que, agora, abastece o posto. A instalação deste posto insere-se no âmbito de um projecto desenvolvido pela HPEM com a colaboração da Agencia Municipal de Energia de Sintra que, visa promover a recolha de óleos alimentares usados e consequente produção de Biodiesel para consumo das viaturas municipais, mais propriamente, da HPEM, da CMS e dos Serviços Municipalizados de Sintra. Este projecto inclui também a instalação de oleões nas diversas freguesias do concelho (Felizardo, 2003; INR, 2004 e CMS, 2008).

OEINERGE – Agência Municipal de Energia e Ambiente de Oeiras

A OEINERGE e o departamento de ambiente e equipamento da CMO desenvolveram um projecto que visa a conversão de OAU's em Biodiesel, com o intuito de utilização na frota municipal de Oeiras. O projecto pretendia reduzir o impacte ambiental da deposição deste resíduo, da dependência externa de combustíveis fósseis, das emissões de CO₂ e dos custos com combustíveis da frota municipal, garantir um destino adequado aos OAU's e melhorar a imagem e inovação de Oeiras. O projecto-piloto "ÓLEO VALOR" (Recolha Selectiva Sectorial de Óleos Alimentares Usados e Utilização do Biodiesel na Frota Municipal de Veículos) arrancou em Fevereiro de 2005. Para tal, foram instalados oleões nas diversas freguesias do concelho (OEINERGE, 2008).

Os projectos são em várias áreas ambientais, mas para o presente estudo interessa apenas abordar os que se relacionam com o sector dos transportes, mais concretamente com a recolha e valorização dos óleos alimentares usados. Assim, o município tem, para este resíduo, desenvolvido diversos projectos que estão a dar "alguns frutos". Estes projectos têm como finalidade criar sistemas de valorização de OAU's e são, **ao nível do Biodiesel para Oeiras**, o Projecto-piloto Óleo Valor, o Projecto Oilprodiesel (Life '05) e Projecto Biodienet (EIE '06); e ao nível do estudo da Frota Municipal de Oeiras, o Projecto ECOTRA (Life '02), Estudo energético da Frota Municipal, Projecto SUGRE (EIE '05) e Projecto e-TREAM (EIE '05).

Carris

Numa crescente preocupação com as questões ambientais, a Carris encontra-se empenhada em testar novos tipos de combustíveis. A Carris resolveu levar a cabo uma experiência que consiste em pôr a circular autocarros com um combustível com 10% de Biodiesel (produzido a partir de óleos vegetais usados) incorporado (Nabais, 2005). Em 2004, o Instituto Nacional de Resíduos, citava a circulam de cerca de 18 autocarros nas condições referidas.

Em suma, denota-se uma crescente preocupação com a questão dos biocombustíveis, principalmente com as vantagens que deles possam advir. Portugal, a pequenos passos, vai caminhando na direcção certa, a da preservação do meio ambiente, com recurso a fontes alternativas de energia.

III.4 CARACTERÍSTICAS DO BIODIESEL

Nos dias de hoje, os motores a diesel requerem um combustível que seja limpo quando queimado, além de permanecer estável sob as diferentes condições em que opera.

O biodiesel é o único combustível alternativo e biodegradável que pode ser usado directamente em qualquer motor a diesel. Alguns autores referem que o biodiesel puro pode ser utilizado directamente pelo motor diesel como combustível, no entanto, a utilização de biodiesel puro exige modificações mínimas no motor para que o seu desempenho não se altere. Porém, a utilização eficaz quando se usam misturas não exige qualquer modificação no motor ou no veículo (Sukavog, 2007).

As emissões poluentes praticamente nulas do biodiesel fazem dele um combustível ideal para o uso em áreas marinhas, parques nacionais e florestas e, principalmente, em grandes meios urbanos (Piwko, 2007).

Tendo em conta que os OAU's são o objecto de estudo do presente trabalho, é importante ressaltar que, quando comparados com os óleos vegetais, contêm uma quantidade superior de FFA e de água, o que influencia a reacção. Posto isto, é importante perceber a influência destas propriedades na produção de biodiesel, assim como os diferentes parâmetros relacionados com o processo de produção (catalisador, temperatura, excesso de metanol, quantidade de água de lavagem). Não menos importante é garantir a qualidade do produto final, uma vez que existem especificações que têm de ser garantidas para que o biodiesel possa ser comercializado (Felizardo, 2003).

A composição e as propriedades físicas e químicas do biodiesel dependem da natureza da MP utilizada, nomeadamente do comprimento e do grau de saturação dos ácidos gordos, e do respectivo processo de produção utilizado (Tabela 14) (Felizardo, 2003).

Tabela 14. Propriedades dos metilésteres puros (Felizardo, 2003).

Metilésteres	$\rho_{15^{\circ}\text{C}}$ (g/ml)	$\nu_{40^{\circ}\text{C}}$ (mm ² /s)	Cetano	Poder calorífico (MJ/kg)	Ponto de fusão (°C)
Palmitato	0,867	4,37	74	39,4	30,6
Estearato	0,867	5,79	75	40,1	39,1
Oleato	0,878	4,47	55	39,9	-19,8
Linoleato	0,890	3,68	33	39,7	-35,0

III.4.1 PROPRIEDADES FÍSICAS

A combustibilidade de uma substância, proposta como um combustível, refere-se à facilidade em realizar a combustão no equipamento da forma desejada, na produção de energia mecânica mais adequada. Em motores diesel a combustibilidade relaciona as seguintes propriedades essenciais do combustível: o poder calorífico e o índice de cetano.

Entre as diversas propriedades físicas do biodiesel, além das citadas anteriormente, destacam-se o aspecto visual, a densidade e a viscosidade dinâmica, o ponto de fulgor ou de inflamação, a lubricidade e os pontos de névoa e de fluidez.

O **aspecto visual** é uma indicação da qualidade e de possível contaminação do produto. O combustível deve apresentar-se límpido e isento de materiais em suspensão que, quando presentes, podem reduzir a vida útil dos filtros (Gerpen *et al.*, 2004).

A **densidade** e a **viscosidade** são propriedades fluidodinâmicas, importantes para o funcionamento de motores a ciclo diesel (de injeção por compressão). Tais propriedades exercem grande influência na circulação e injeção do combustível (Parente, 2003). A densidade ou massa específica é definida como a relação entre a massa de uma substância e o volume que esta ocupa, expressa em kg/m^3 . A viscosidade dinâmica define-se como a resistência que um fluido apresenta ao escoamento, sendo expressa em Pa.s (unidades SI) (Felizardo, 2003). A viscosidade, pelo facto de definir a qualidade de pulverização na injeção do combustível, participa também como factor de qualidade na combustão. No caso de o combustível apresentar valores de viscosidade inferiores ao limite permitido, pode ocorrer desgaste excessivo nas partes auto-lubrificantes do sistema de injeção, vazamento na bomba de combustível e danos no pistão. Por outro lado, se apresentar valores de viscosidade superiores, para além de implicar num aumento de trabalho forçado pela bomba de combustível, conduzindo a um maior desgaste, conduz também a uma má atomização do combustível com consequente combustão incompleta e aumento da libertação de fumos e partículas (Bowman, 2006).

O **ponto de fulgor ou de inflamação** (*Flash Point*) é a temperatura mínima (em °C) à qual um líquido combustível ou inflamável liberta vapores em quantidade suficiente para que a mistura vapor-ar, imediatamente acima da sua superfície, propague uma chama a partir de uma fonte de ignição. No entanto, os vapores libertados a esta temperatura não são suficientes para dar continuidade à combustão (Felizardo, 2003). Esta propriedade assume importância no que diz respeito à segurança no transporte, manuseamento e armazenamento do combustível. O ponto de fulgor do biodiesel, quando isento de metanol ou etanol, é superior à temperatura ambiente, o que significa que o combustível não é inflamável nas condições normais onde é transportado, manuseado e armazenado, podendo inclusivamente ser utilizado em embarcações (Parente, 2003).

O **poder calorífico** de um combustível representa a quantidade de energia produzida, por unidade de massa, pela queima desse mesmo combustível, e exprime-se em calorias (ou kilocalorias) por unidade de peso. A potência máxima a ser atingida pelo motor em operação é dependente do poder calorífico do combustível usado no seu funcionamento. Deste modo, um combustível com maior poder calorífico permite uma maior potência máxima atingida pelo motor em operação. O poder calorífico do biodiesel é muito semelhante ao do gasóleo, apesar de ligeiramente inferior. Caso se verifique uma combustão mais completa, o consumo de biodiesel pode ser equiparado ao obtido através do uso de gasóleo.

O **número de cetano** mede a qualidade de ignição de um combustível num motor do ciclo diesel. O número de cetano relaciona-se directamente com o atraso de ignição do combustível no motor. Portanto, quanto maior for o índice de cetano de um combustível, melhor será a combustão desse combustível num motor diesel, ou seja, menor o atraso da ignição e, conseqüentemente, menor a quantidade de combustível que permanecerá na câmara por não ter sido queimada no tempo certo que induz um mau funcionamento do motor (Parente, 2003). Ambientalmente, este parâmetro possui relevância pois quanto maior for o índice de cetano de um combustível, melhor será a sua combustão, minimizando a emissão de poluentes para a atmosfera, tais como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e partículas (Gerpen *et al.*, 2004).

O índice de octano (ou octanagem) dos combustíveis é aplicável a motores do ciclo Otto, da mesma forma, que o índice de cetano (ou cetanagem) está associado a motores do ciclo Diesel.

A **lubricidade** é uma propriedade que permite medir o poder de lubrificação de uma substância, sendo função de outras propriedades físicas do combustível, destacando-se a viscosidade e a tensão superficial. Ao contrário dos motores a gasolina, os motores a diesel requerem que o combustível tenha propriedades de lubrificação. Em consequência do funcionamento da bomba de injeção do combustível, é exigido que o líquido, ao escoar, lubrifique adequadamente as peças em movimento (Parente, 2003).

O **ponto de névoa** de um combustível é a temperatura à qual o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo. O ponto de névoa influencia de forma negativa o sistema de alimentação do motor, bem como o filtro de combustível, quando o motor é accionado a baixas temperaturas. Assim, esta é uma propriedade que desfavorece o uso de óleos vegetais *in natura* em motores do ciclo diesel, particularmente em regiões onde a temperatura é baixas, pois os óleos vegetais, independentemente da MP, apresentam um ponto de névoa superior ao do gasóleo. Em Portugal, como as temperaturas são amenas, não há problema de congelamento do combustível, sobretudo, porque se usa o biodiesel em mistura com o óleo diesel mineral.

O **ponto de fluidez** é a temperatura à qual o líquido combustível deixa de escoar livremente. Estas propriedades são consideradas importantes no que diz respeito à temperatura

ambiente onde o combustível deve ser armazenado e utilizado. Os pontos de fluidez e de névoa do biodiesel variam segundo a MP que lhe deu origem, e ainda, do álcool usado na reacção de produção do biodiesel.

III.4.2 PROPRIEDADES QUÍMICAS

As propriedades químicas do biodiesel são várias, destacando-se o teor de enxofre, cinzas sulfatadas, corrosividade ao cobre, teor de água e sedimentos, índice de acidez e índice de iodo.

O **teor de enxofre** é um indicativo da concentração deste elemento no combustível. Os óleos vegetais e as gorduras animais são MP's que não contêm enxofre, deste modo, o biodiesel é totalmente isento deste elemento. Porém, quando a MP usada na produção do biodiesel se trata de um subproduto residual, o teor de enxofre no biodiesel poderá não ser nulo permanecendo contudo, a níveis muito baixos (Parente, 2003).

O enxofre é um elemento indesejável em qualquer combustível devido à formação de gases tóxicos, como o dióxido de enxofre (SO_2) e o trióxido de enxofre (SO_3), que ocorre durante a combustão, e à acção corrosiva dos seus compostos. Na presença de água, o SO_3 leva à formação de ácido sulfúrico (H_2SO_4), que, para além de ser altamente corrosivo para os metais constituintes dos equipamentos, é um poluente para o ambiente. Estes elementos são bastante prejudiciais ao meio ambiente e ao motor. O biodiesel pode, desta forma, ser considerado um combustível limpo, diferente do gasóleo, que em consequência de possuir enxofre na sua estrutura, tem importantes implicações sobre o meio ambiente e funcionamento dos motores (Parente, 2003).

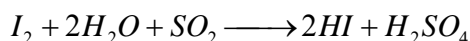
As **cinzas sulfatadas** são basicamente constituídas por sais inorgânicos (óxidos metálicos de sódio ou potássio no caso do biodiesel) que se formam após a combustão do produto. A importância deste parâmetro relaciona-se com o facto de muitos destes sais apresentarem pontos de fusão baixos, podendo causar danos nos motores, sobretudo nas câmaras de combustão. Teores de cinzas acima dos limites legislados podem também danificar pistões, anéis, bombas injectoras e injectores (obstrução dos bicos injectores) (Gerpen *et al.*, 2004).

O **poder de solvência** do biodiesel consiste na capacidade que este apresenta para solubilizar um elevado grupo de compostos orgânicos, incluindo as resinas que compõem as tintas. Este facto deve-se à sua composição, uma mistura de ésteres de ácidos carboxílicos. Deste modo, é necessário ter cuidados com o manuseamento do biodiesel, de forma a evitar danos à pintura dos veículos, nas proximidades do ponto ou bocal de abastecimento (Gerpen *et al.*, 2004).

A **corrosividade ao cobre** permite avaliar o carácter corrosivo do combustível, que se encontra associado à presença de enxofre elementar e gás sulfídrico. A presença destes elementos no combustível induz a corrosão das peças de cobre, ligas de cobre e outros metais (Gerpen *et al.*, 2004).

Em princípio, a corrosividade do biodiesel neutro é zero. Com o aumento da acidez este apresenta-se como corrosivo, existindo uma correlação entre o índice de acidez e a corrosividade. Por outro lado, em certas circunstâncias, existem conveniências práticas e económicas em direccionar o processo de produção de biodiesel, de forma que resulte um produto com um índice de acidez consideravelmente elevado, comprometendo a sua corrosividade na forma pura (B100).

A determinação do **teor de água e sedimentos** em amostras de biodiesel visa controlar a presença de contaminantes sólidos e de água. Os sedimentos são extremamente inconvenientes, uma vez que podem acelerar a degradação do biodiesel, reduzir a vida útil dos filtros dos veículos e contribuir para um inadequado funcionamento dos motores (Gerpen *et al.*, 2004 e Martines, 2007). Na determinação do **teor de água** pode-se utilizar o método de Karl Fischer. Esta técnica consiste numa titulação potenciométrica baseada na oxidação de SO₂, contido no reagente de Karl Fischer, na presença de água existente no combustível, conforme a equação química apresentada de seguida.



A presença de água no combustível pode contribuir para um aumento da sua acidez, tornando-o corrosivo e proporcionar a formação de resíduos. Além disso, a presença de água pode suportar o crescimento microbiano nos tanques de armazenamento ou reagir com os FFA's ainda presentes no biodiesel, mesmo que em proporções vestigiais, dando origem a sabão e a glicerina. A presença de sabão no combustível contribui para a formação de resíduos no sistema de injeção do combustível e no motor e pode colmatar o filtro de combustível (Gerpen *et al.*, 2004).

O **índice de acidez** corresponde à percentagem de ácidos gordos livres presentes numa amostra de combustível. O seu valor é dado pela massa de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos gordos livres, contidos num grama de amostra de combustível (Gerpen *et al.*, 2004) e é determinado através de um método titrimétrico (Felizardo, 2003).

O processo resume-se a uma reacção de neutralização, por intermédio de uma solução alcalina, dos ácidos gordos livres existentes numa amostra (Felizardo, 2003). A titulação é efectuada com uma solução aquosa 0,1M de hidróxido de potássio e até ao ponto de viragem da fenolftalaína, ou seja, até à detecção de uma cor rosada permanente da toma de ensaio.

A acidez é a percentagem de ácidos gordos livres de uma gordura ou óleo. A acidez pode ser expressa em ácido láurico (C12:0) nos óleos de palmiste e de copra, em ácido palmítico (C16:0) no óleo de palma e em ácido oleico (C18:1) em todas as outras gorduras e óleos. Assim, a titulação efectuada é expressa em percentagem de ácido oleico (Quercus, 2003).

É usual que o biodiesel produzido por catálise básica apresente valores de acidez baixos, dado que os resíduos do catalisador tendem a reagir com os ácidos gordos livres, neutralizando-os. Contudo, ao longo do tempo o índice de acidez tende a aumentar, devido à degradação do biocombustível por acção do ar e da humidade. Este parâmetro reflecte o estado de conservação do biodiesel, assim, a obtenção de valores elevados para o índice de acidez indica o seu envelhecimento. Tal facto é inconveniente, pois conduz a um aumento de partículas depositadas no sistema de distribuição de combustível, reduzindo o tempo de vida das bombas e dos filtros. É ainda de salientar que um combustível com valores de acidez elevados também provoca a corrosão dos componentes metálicos do motor (Gerpen *et al.*, 2004).

O **índice de iodo** indica o grau de insaturação dos óleos em determinadas condições e é determinado analisando o número de ligações duplas existentes na mistura, decorrentes dos ácidos gordos do combustível. Após o conhecimento da composição dos metilésteres, este índice pode ser calculado como o somatório das contribuições individuais de cada metiléster, obtidas por multiplicação da percentagem de cada um pelo seu factor de contribuição (Tabela 15) (Felizardo, 2003).

Tabela 15. Factores de contribuição para o cálculo do índice de iodo (Felizardo, 2003).

Metiléster	Factor de contribuição
Ácidos saturados	0
Ácido palmitoléico (C16:1)	0,950
Ácido oléico (C18:1)	0,860
Ácido linoléico (C18:2)	1,732
Ácido linolénico (C18:3)	2,616
Ácido eicosenóico (C20:1)	0,785
Ácido euricico (C22:1)	0,723

Os resultados obtidos por este método dependem de factores tais como o tempo de contacto, a natureza do portador do iodo (solução utilizada na determinação) e o excesso de iodo, sendo necessário cumprir estritamente as mesmas condições.

Deste modo, um índice de iodo elevado indica uma quantia elevada de ligações triplas e duplas na amostra, reflectindo o grau de instauração dos triglicerídeos. Um biodiesel rico em compostos insaturados possui um potencial elevado para polimerizar e uma instabilidade à oxidação, o que provoca o seu envelhecimento e a formação de depósitos (Felizardo, 2003).

Portanto, de um modo geral, apesar das propriedades do biodiesel dependerem da MP e do processo de fabrico usados, as suas variações não são significativas pelo que não interferem na qualidade de combustão do biodiesel, se este for usado e produzido de forma adequada. Na verdade, os efeitos da origem da MP reflectem-se essencialmente na composição e na natureza dos ácidos gordos presentes nos triglicerídeos. Assim, óleos vegetais de espécies diferentes possuem ácidos gordos de composições diferentes. Os ácidos gordos diferem entre si a partir de três características: o tamanho da cadeia de hidrocarbonetos, o número de ligações insaturadas e a presença de certos grupos químicos. Pode assumir-se que, quanto menor o número de ligações duplas e maior a cadeia das moléculas, maior o número de cetano do combustível o que se traduz numa maior qualidade de combustão. Em contrapartida, maior o ponto de névoa e entupimento (maior sensibilidade a climas frios). Por sua vez, um elevado número de ligações duplas torna as moléculas menos estáveis em termos químicos o que pode provocar inconvenientes devido a oxidações e degradações do combustível, se inadequadamente armazenado ou transportado. Assim, o biodiesel com uma predominância de ácidos gordos mono-insaturados é aquele que apresenta os melhores resultados; e com moléculas com cadeias muito extensas tornam-no tecnicamente inviável em regiões cujos Invernos são rigorosos.

III.4.3 ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL

A especificação de um combustível é um aspecto fundamental para a sua adequada introdução no mercado. A regulamentação da utilização de um combustível e o estabelecimento de padrões de qualidade constituem um factor primordial para que a sua utilização seja bem sucedida.

O Brasil, um dos países mais desenvolvidos ao nível da produção de biodiesel estabeleceu, através da Portaria N.º 255 de 15 de Setembro de 2003 e da Agência Nacional do Petróleo (ANP), as especificações iniciais para o biodiesel puro (B100) a ser adicionado no óleo diesel. Os valores adoptados pela ANP resultaram de um amplo processo de consulta, incluindo fabricantes de motores de injeção, produtores de biodiesel e gasóleo, universidades e centros de pesquisa.

O biodiesel não é, entretanto, apenas um termo polivalente. A determinação das características do biodiesel é efectuada tendo em conta as normas da Sociedade Americana para Testes e Materiais (American Society for Testing and Materials-ASTM), da Organização Internacional de Padronização (International Organization for Standardization - ISO) e do Comité Europeu de Normalização (Comité Européen de Normalisation-CEN).

Na Europa, a normalização dos padrões para o biodiesel é estabelecida pelas Normas prEN 14214, e nos Estados Unidos pelas Normas ASTM D-6751. As normas europeias e americanas estabelecem valores para as propriedades e características do biodiesel, bem como os respectivos métodos para a sua determinação (ANP, 2004) (Tabelas 16 e 17).

As especificações, brasileira e americana, não determinam qual o álcool a usar (Tabela 16) para a produção de biodiesel, porém, devido à maior facilidade que estes países têm em produzir etanol através da cana-de-açúcar, o álcool etílico é mais usado. A especificação europeia determina expressamente o uso de metanol para produção de biodiesel (Tabela 17). O ponto essencial é que a mistura de biodiesel com gásóleo atenda à especificação do gásóleo, principalmente quanto às exigências do sistema de injeção do motor, do sistema de filtração e de exaustão. Embora os limites propostos possam ser reavaliados, é importante que determinadas características sejam efectivamente medidas, como é o caso da estabilidade à oxidação (Parente, 2003).

A Tabela 16 apresenta as propriedades e respectivos limites que permitem determinar a qualidade do biodiesel, contemplados pelas normas ASTM e EN/ISO.

Tabela 16. Especificações para o biodiesel de acordo com os padrões estabelecidos pela Resolução 129/01 (Argentina), pelas normas americanas (ASTM D-6751), europeias (prEN 14214) e brasileiras (ANP).

Propriedades	Unidades	Resolucion 129/01 (Argentina)	ASTM D-6751/02 (EUA)	EM 14214 2001 (Europa)	Provisória ANP (Brasil)
Ponto de fulgor	°C	100	130	101	100
Água e sedimentos	% vol.	0,050	0,050	500 mg/kg	0,050
Viscosidade a 40°C	mm ² /s	3,5-5,5	1,9-6,0	3,5-5,5	2,5-5,5
Cinzas sulfatadas, max.	% (m/m)	-	0,02	0,02	0,02
Enxofre, max.	mg/kg	10,0	500	10,0	10,0
Corrosividade ao cobre (1 a 5)	-	-	3	1	1
Número de cetano, min.	-	46	47	51	45
Resíduo de carbono, max.	% (m/m)	-	0,05	0,30	0,05
Índice de acidez, max.	mg KOH/g	0,50	0,80	0,50	0,80
Glicerina livre, max.	% (m/m)	0,02	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, max.	% (m/m)	0,24	0,24	0,25	0,25
Massa específica a 20°C	kg/m ³	875-900 a 15°C	-	860-900 a 15°C	850-900
Fósforo, max.	% (m/m)	-	0,001	0,001	0,001
Destilação (90%), max.	°C	-	360	-	360 (95%)
Metanol (ou etanol), max.	% (m/m)	-	-	0,20	0,10
Na + K, max.	mg/kg	-	-	5,0	10,0
Ca + Mg, max.	mg/kg	-	-	120	10,0
Índice de iodo, max.		-	-	0,80	Anotar
Monoglicérido, max.	% (m/m)	-	-	0,20	0,80
Diglicérido, max.	% (m/m)	-	-	0,20	0,20
Triglicérido, max.	% (m/m)	-	-	6	0,20
Estabilidade à oxidação a 110°C, min.	h	-	A definir		Anotar

Como se pode constatar pela Tabela 16, as especificações variam consoante a localização: Europa, Argentina, EUA e Brasil. Apesar das propriedades em análise serem as mesmas, os valores diferem bastantes. De um modo geral, o projecto brasileiro apresenta valores mais baixos, mesmo que ligeiramente, e é a única que tem valores para todas as propriedades. Das especificações referidas, a Europeia também abrange praticamente todas as propriedades, mas os seus valores são dos mais altos, sendo menos exigente na qualidade do biodiesel como combustível. A Resolução da Argentina engloba um menor número de propriedades a ter em conta aquando da avaliação da qualidade do biodiesel.

Portugal rege-se pela Norma Europeia, prEN14214, que estabelece os limites impostos para as propriedades do biodiesel (Tabela 17). Para ser aceite como combustível, o biodiesel deve cumprir todas as especificações impostas pelo projecto de Norma. O projecto de Norma é independente do processo de fabrico e/ou do tipo de MP utilizada.

Tabela 17. Especificação preliminar do biodiesel B100 para a mistura ao óleo diesel (prEN 14214, 2002).

Propriedades	Unidades	Limites		Método ⁽¹⁾
		Mínimo	Máximo	
Ésteres	% (m/m)	96,5	-	prEN 14103
Densidade a 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade a 40°C	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Ponto de inflamação	°C	120	-	ISO/DIS 3679
Enxofre	mg/kg	-	10,0	prEN ISO 20846 prEN ISO 20884
Resíduo de carbono	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Número de cetano	-	51	-	EN ISO 5165
Cinzas sulfatadas	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Teor de água e sedimentos	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Contaminação total	mg/kg	-	24	EN 12662
Corrosão do cobre (3h a 50°C)	Classificação	Classe 1 ⁽²⁾		EN ISO 2160
Estabilidade à oxidação, 110°C	h	6,0	-	prEN 14112
Índice de acidez	mg KOH/g	-	0,50	prEN 14104
Índice de iodo	% (m/m)	-	120	prEN 14111
Metiléster do ácido linoleico	% (m/m)	-	12,0	prEN 14103
Metiléster polinsaturado (≥4 ligações duplas)	% (m/m)	-	1	-
Metanol	% (m/m)	-	0,20	prEN 14110
Monoglicéridos	% (m/m)	-	0,80	prEN 14105
Diglicéridos	% (m/m)	-	0,20	
Triglicéridos	% (m/m)	-	0,20	
Glicerina livre	% (m/m)	-	0,02	prEN 14105 prEN 14106
Glicerina total	% (m/m)	-	0,25	prEN 14105
Metais do grupo I (Na+K)	mg/kg	-	5,0	prEN 14108 prEN 14109
Metais do grupo II (Ca+Mg)	mg/kg	-	5,0	prEN 14538
Fósforo	mg/kg	-	10,0	prEN 14107

⁽¹⁾ Métodos Internacionais para a realização de testes e definição de padrões.

⁽²⁾ A corrosão do cobre é determinada por comparação da cor da placa de cobre sujeita ao teste de padrões de corrosão comercialmente disponíveis, sendo a classificação correspondente ao número de padrão de corrosão.

Visto que a qualidade do biodiesel produzido é um factor fundamental, que define o modo de funcionamento e o tempo de vida de um motor, é essencial garantir um produto de qualidade. O biodiesel, em estado puro ou em mistura, quando utilizado em veículos, devem cumprir as normas de qualidade estabelecidas para assegurar um desempenho óptimo dos motores (Directiva N.º 2003/30/CE).

Caso o biodiesel não cumpra as especificações impostas pela Norma, ele pode apresentar alguns problemas e falhas em motores a diesel, ou seja, apresenta algumas limitações ao seu uso (Tabela 18).

Tabela 18. Principais falhas dos motores a diesel (Felizardo, 2003).

Características do combustível	Efeito	Falha
Metilésteres de ácidos gordos	Causa a corrosão e ruptura dos elastómeros	Fuga de combustível
Metanol livre	Corrói o alumínio e o zinco Baixa o ponto de inflamação	Corrosão
Catalisador	Compostos de sódio e potássio Partículas sólidas	Entupimento dos injectores
Água dissolvida no biodiesel	Formação de ácidos gordos	Entupimento dos filtros
Água livre em misturas	Corrosão Permite a existência de bactérias Aumenta a condutividade eléctrica	Corrosão e formação de depósitos
Glicerina livre, mono e diglicéridos	Corrói metais não ferrosos Ensopa os filtros de celulose Sedimentação em partes móveis	Entupimento dos filtros e coquefação nos injectores
Ácidos gordos livres	Promove a corrosão do zinco Formação de sais de ácidos gordos e de outros compostos orgânicos	Corrosão, entupimento de filtros e formação de depósitos
Alta viscosidade	Gera excessivo calor, localmente, nas bombas de distribuição Maior tensão entre componentes	Falhas em bombas e pobre atomização do combustível
Impurezas sólidas	Problemas de lubrificação	Reduzido tempo de serviço
Produtos de Envelhecimento		
Ácidos corrosivos (fórmico & acético)	Corrói todas as partes metálicas	Corrosão
Produtos de polimerização	Forma depósitos	Entupimento dos filtros e formação de depósitos

A resistência à oxidação é uma das maiores preocupações para os fabricantes de motores diesel com a utilização do biodiesel como combustível, uma vez que o envelhecimento do biodiesel de pobre qualidade pode conduzir à formação de ácidos orgânicos, água, peróxidos e produtos de polimerização, que são responsáveis pelo ataque de peças do motor, reduzindo o seu tempo de serviço (Felizardo, 2003).

Como já foi referido, o biodiesel é constituído por alquilésteres de ácidos gordos que apresentam menor viscosidade que o diesel fóssil (cerca de duas vezes inferior) e que os seus óleos ou gorduras de origem. Este facto faz com que a utilização de biodiesel melhore o processo de injeção e garanta uma melhor atomização do combustível na câmara de combustão, quando comparado com a utilização directa de óleos vegetais. Além do mais, a ocorrência das reacções de polimerização é menos comum (Felizardo, 2003).

Apesar de ser favorável do ponto de vista energético, estudos efectuados demonstraram que a utilização directa de óleos vegetais em motores a diesel é muito problemática, revelando que a sua combustão directa conduz à carbonização na cabeça do injector, resistência à ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros problemas. As causas destes problemas foram atribuídas à polimerização dos triglicéridos através das suas ligações duplas, conduzindo à formação de depósitos, assim como a baixa volatilidade e à alta viscosidade dos óleos vegetais que conduzem a problemas na atomização do combustível. Por outro lado, foram também efectuados estudos sobre as emissões associadas à utilização dos óleos vegetais como substitutos do diesel fóssil. Esses estudos mostraram que apesar dos óleos vegetais serem competitivos com o diesel fóssil em algumas emissões, foram identificados problemas com as emissões de NO_x , aldeídos e cetonas (Knothe, 2008 e Felizardo, 2003).

III.5 MATÉRIAS-PRIMAS USADAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

À excepção da energia hidroeléctrica e da energia nuclear, a maior parte da energia consumida mundialmente tem a sua origem no petróleo, no carvão ou no gás natural. As reservas mundiais destas fontes energéticas são limitadas, sendo necessário procurar novas fontes de energia alternativas (Dermibas, 2007). Nesta perspectiva surgiram os óleos vegetais. De facto estes constituem uma fonte de energia renovável e inesgotável, possuindo um conteúdo energético próximo do diesel fóssil.

Como já foi mencionado anteriormente, o biodiesel pode ser produzido a partir de matérias-primas naturais e renováveis, como os óleos vegetais, gorduras animais e residuais. Algumas das fontes possíveis para a recolha dos óleos e gorduras residuais são: as unidades de restauração e hotelaria, as cantinas, as indústrias responsáveis pelo processamento de fritos, os esgotos municipais onde se verifica a existência de uma camada sobrenadante rica em matéria gorda e as águas residuais associadas a indústrias alimentares, como as indústrias de curtume, de abatimento de animais, entre outros (Lima, 2004). Assim, o universo de produção do biodiesel poderá ser pluralizado, justificando a designação de “cadeias produtivas do biodiesel” (Parente, 2003). Os óleos vegetais podem ser brutos ou refinados, bem como os óleos residuais de fritura. O ponto em comum entre todas estas fontes do biodiesel é que todas contêm gordura de alguma forma. Essas gorduras ou triglicerídeos são constituídos por átomos de carbono, hidrogénio e oxigénio. Toda a substância que contém triglicerídeos na sua composição pode, por princípio, ser usada na produção de biodiesel (Figura 15).

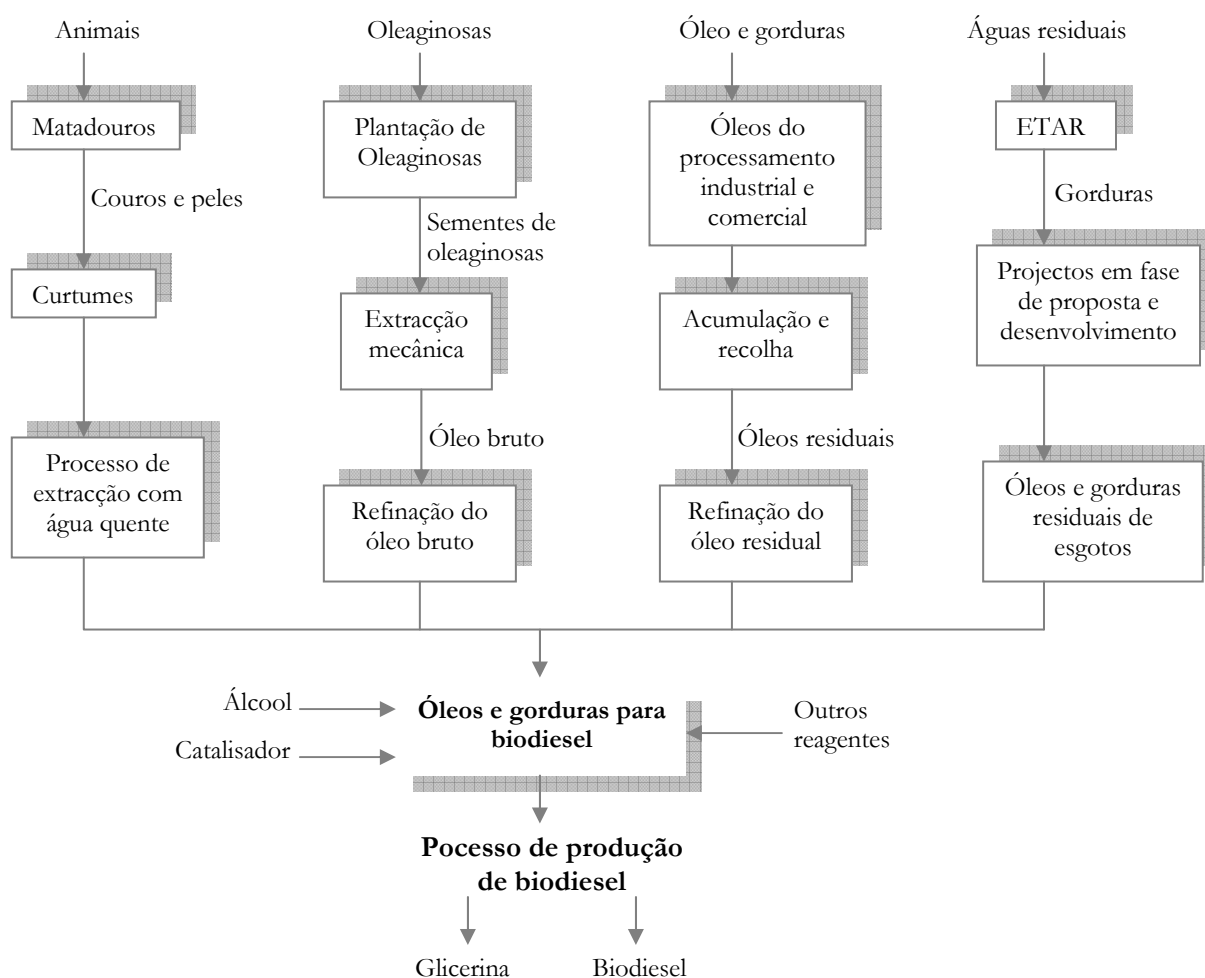


Figura 15. Fluxograma das cadeias produtivas de biodiesel (Lima, 2004).

Estas matérias-primas, após a respectiva recolha, e antes de entrarem no processo produtivo, são sujeitas a um conjunto de análises de forma a inferir dados sobre determinados parâmetros, tais como humidade, índice de acidez e de peróxidos, entre outros (Neto, 2003).

Normalmente, os óleos usados para a produção de biodiesel são os que abundam no país da investigação/produção. Nos Estados Unidos, o óleo de Soja é o que ocupa o primeiro lugar na sua utilização, na Europa é o de colza e em alguns pontos de produção de biodiesel também se encontram a partir de óleo de girassol, enquanto que em países de clima tropical, está a investigar-se o óleo de coco ou de palma (Piwko, 2007). Devido às características climáticas do Brasil há a possibilidade de cultivar diferentes plantações, permitindo um melhor aproveitamento das características de cada região. Por exemplo, nas regiões sul, sudeste e centro-oeste poderá ser utilizada a soja como MP, pois é a oleaginosa com maior produção nessas regiões; no norte e nordeste pode plantar-se mamona e pinhão-manso, e aproveitar as florestas de babaçu e dendê existentes nessas regiões (Cote, 2008).

Ésteres obtidos de qualquer uma destas fontes podem ser usados em motores, embora tenham variações nas suas propriedades físicas. Os óleos de gordura animal e os OAU's, nos quais se baseia o presente estudo, também podem ser usados com excelentes resultados. A composição química das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel é bastante importante visto que influencia as suas características e propriedades físicas essenciais do óleo, como a viscosidade, o ponto de fusão, a estabilidade térmica e o índice de cetano, permitindo assim prever, à partida o comportamento de um dado óleo vegetal e a sua decomposição e manuseamento. Tal facto deve-se aos(às) óleos/gorduras distintos(as) possuírem ácidos gordos com composições distintas, quer no tamanho da cadeia carbonada, no número de ligações insaturadas, quer na presença de grupos alquílicos. Assim, ácidos gordos diferentes dão origem a ésteres diferentes e, consequentemente, a biodiesel com características diferentes.

Na Tabela 19 Apresenta-se a variação de algumas características do biodiesel em função do tamanho da cadeia carbonada e do número de ligações insaturadas dos ácidos gordos.

Tabela 19. Variação de algumas características do biodiesel em função do tamanho da cadeia carbonada e do número de ligações insaturadas dos ácidos gordos (Felizardo, 2003).

Variação das características dos Ácidos Gordos	Variação das características do Biodiesel
↓ número de ligações duplas	índice de cetano ↑ ponto de névoa ponto de entupimento estabilidade (↓ índice de iodo)
↑ comprimento da cadeia carbonada	índice de cetano ↑ ponto de névoa ponto de entupimento

Legenda: ↓ diminuição; ↑ aumento

No presente subcapítulo são abordados os principais elementos da composição das matérias-primas, uma vez que estas assumem um papel importante na produção do biodiesel.

III.5.1 ÓLEOS E GORDURAS NATURAIS

Das oleaginosas para a produção de biodiesel, figuram a jatropha, o girassol, a soja, a palma, a colza, a mamona, entre outras (Figura 16).



Figura 16. Algumas oleaginosas para a produção de biocombustíveis (Libos, 2008).

Os óleos e gorduras naturais são formados, essencialmente, por uma mistura de ésteres derivados do glicerol, designados por glicerídeos. Tri-, di- e monoglicéridos são constituídos por uma molécula de glicerol à qual estão ligadas três, duas ou uma molécula de ácidos gordos, respectivamente (Figura 17) (Dieselbase, 2007).

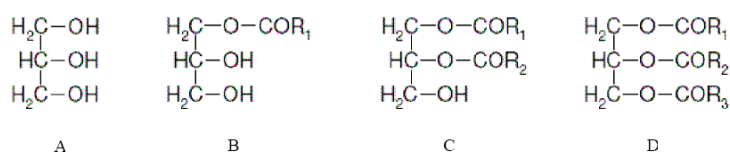


Figura 17. Representação de moléculas de glicerídeos: (A) glicerol, (B) monoglicérido, (C) diglicérido e (D) triglicérido (Silva, 2004).

Os **glicerídeos** são os elementos que representam a maior proporção na composição química dos óleos e gorduras naturais. Os óleos e gorduras naturais contêm cerca de 95% de triglicéridos, isto é, triésteres de glicerol com ácidos gordos, e cerca 0,1 a 2% de diglicéridos e de monoglicéridos (Figura 17) (Felizardo, 2003).

Para além dos glicerídeos, os óleos e gorduras naturais possuem também ácidos gordos, fosfolípidos, terpenóides e ainda outros compostos.

Os **ácidos gordos** que formam os triglicéridos dos óleos e das gorduras são cadeias de átomos de carbono ligados a átomos de hidrogénio e a um grupo carboxilo no final (Figura 18). O comprimento dos ácidos gordos é variável, dependendo a sua dimensão do número de átomos de carbono que os constituem (Carrapiço, 2008).

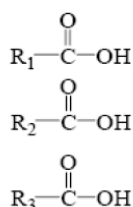


Figura 18. Representação da molécula de ácidos gordos (Silva, 2004).

Os ácidos gordos podem ser divididos em duas categorias, saturados e insaturados, atendendo à sua estrutura química. Os ácidos gordos saturados não possuem qualquer ligação dupla entre os átomos de carbono. Os insaturados possuem uma ou mais ligações duplas, permitindo-lhes captar átomos de hidrogénio. Assim, os ácidos gordos insaturados variam no número de ligações duplas, na sua posição e na configuração dos ácidos gordos (Felizardo, 2003).

Além dos ácidos gordos ligados a moléculas de glicerol, existem aqueles que não possuem qualquer tipo de ligação e que se encontram livres, designando-se por ácidos gordos livres. Estes são responsáveis pela acidez dos óleos e gorduras e podem constituir entre 0,3 a 2,0% da sua composição. No caso de OAU's, os ácidos gordos livres podem apresentar um valor superior na sua composição. Os ácidos gordos livres são responsáveis pela acidez dos óleos e gorduras (Felizardo, 2003).

Os ácidos gordos que formam os triglicéridos dos óleos e gorduras que ocorrem naturalmente na natureza são predominantemente de número par, cadeia linear, ácidos monocarboxílicos alifáticos com cadeias de 4 a 24 átomos de carbono (C4-C24). Os ácidos gordos são classificados pelo número de átomos de carbono e pelo número de ligações duplas. Por exemplo, um ácido gordo C18:1 contém 18 átomos de carbono e uma ligação dupla na sua estrutura (Felizardo, 2003).

Na Tabela 20, apresenta-se a composição em ácidos gordos de alguns óleos vegetais e de algumas gorduras animais em que foram feitos estudos sobre a possibilidade de serem usados como matéria-prima para a produção de biodiesel (Felizardo, 2003).

Tabela 20. Composição típica de alguns óleos e gorduras, em ácidos gordos (Felizardo, 2003).

Óleo ou gordura	Composição em ácidos gordos (% m/m)									
	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C22:0	C24:0
Amendoim	-	-	7-12	1,5-5	64-86	4-15	0,5-1	<1,5	2-4	1-2
Banha	<0,5	<1,5	24-30	12-18	36-52	10-12	<1	<0,5	-	-
Coco	41-46	18-21	9-12	2-4	5-9	0,5-3	Vest.	Vest.	Vest.	-
Colza	Vest.	Vest.	2-4	1-2	52-73	17-25	8-11	0,5-1	0,5-2,0	0,5
Girassol	Vest.	Vest.	5,5-8	2,5-6,5	14-34	55-73	<0,4	<0,5	0,5-1,0	<0,5
Milho	Vest.	Vest.	9-12	1-3	25-35	40-60	<1	<0,5	<0,5	<0,5
Palma	Vest.	1-2	41-46	4-6,5	37-42	8-12	<0,5	<0,5	-	-
Sebo	Vest.	2-4	23-29	20-35	26-45	2-6	<1	<0,5	Vest.	-
Semente de algodão	Vest.	0,5-2,0	21-27	2-3	14-21	45-58	<0,2	<0,5	Vest.	Vest.
Soja	-	<0,5	8-12	3-5	18-25	49-57	6-11	<0,5	Vest.	-

Legenda: Vest. – Vestígios

Os **fosfolípidos** são constituintes fundamentais do protoplasma das células animais e das células vegetais e representam até 0,2% do óleo vegetal ou gordura. Possuem um radical fosfatado, integrando uma cadeia fosfatada (Figura 19). A maior parte dos fosfolípidos são removidos durante a refinação dos óleos e gorduras (Felizardo, 2003).

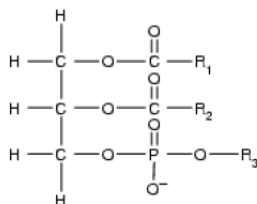


Figura 19. Representação da molécula de fosfolípido (Silva, 2004).

Os **terpenóides** constituem um grupo importante de lípidos que derivam de um hidrocarboneto (composto formado apenas de carbono e hidrogénio) denominado isopreno (Figura 20). Estes apresentam uma estrutura cíclica ou acíclica, resultante de transformações das cadeias isoprenóides que lhes dão origem. Sob o ponto de vista biológico, entre os terpenóides mais importantes estão os esteróides e os carotenóides. Os esteróides representam a maior parte da matéria não saponificável contida nos óleos e gorduras, podendo ser encontrados como tal ou como ésteres de ácidos gordos e como glicolípidos. O esteroide mais importante nas gorduras animais é o colesterol, enquanto nas gorduras e óleos vegetais o β -sitosterol é o componente principal. Os pigmentos carotenóides existem nos óleos e gorduras e são um dos responsáveis pela sua cor.

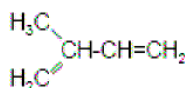


Figura 20. Representação de uma molécula de isopreno (Felizardo, 2003).

Nos óleos e gorduras naturais existem ainda **outros compostos**, que apesar de se encontrarem em concentrações muito baixas, podem influenciar o seu odor e o seu sabor, como é o caso das cetonas, aldeídos e álcoois. Algumas podem até apresentar perigo para a saúde, como é o caso dos metais vestigiais (por exemplo, Fe, Cu, Pb, As, Cd e Hg), proveniente de pesticidas ou tratamento dado à colheita. Além destes, existem outros compostos presentes nos óleos e gorduras animais, como as ceras. As ceras são ésteres de álcoois gordos e ácidos gordos, presentes nas cascas das sementes, que causam a turvação dos óleos a temperaturas baixas (4 a 5°C) (Felizardo, 2003).

Consoante a espécie oleaginosa, verificam-se variações na composição química do óleo vegetal que são expressas na relação molar entre os diferentes ácidos gordos. A análise da composição dos ácidos gordos do óleo constitui um procedimento para a avaliação preliminar da qualidade do óleo bruto e/ou dos seus produtos de transformação (Ans *et al.*, 1999). Assim, podemos classificar os óleos vegetais em vários grupos, consoante os ácidos gordos que neles predominam, sendo os mais importantes os que a seguir se indicam (Quercus, 2002):

- 💧 Grupo do ácido láurico (C12) – óleos relativamente saturados com índices de iodo entre 5 e 30 (por exemplo, óleo de coco);
- 💧 Grupo do ácido palmítico (C16) – óleos saturados e inclui o óleo de palma;
- 💧 Grupo do ácido oleico (C18:1) – a maioria destes óleos tem um índice de iodo compreendido entre 80 e 110, sendo por isso insaturados (por exemplo, azeite, amendoim, colza);
- 💧 Grupo do ácido linoleico (C18:2) – óleos com índice de iodo geralmente superior a 110, sendo considerados insaturados (como o girassol, a soja e o algodão).

Esta distinção dos óleos com base no seu grau de insaturação e no tamanho das moléculas dos ácidos gordos que os constituem permite, de uma forma grosseira, a sua classificação.

Os óleos que possuam um teor elevado de ácido linoleico ou linolénico tendem a ser pouco resistentes à oxidação e, geralmente, apresentam um fraco índice de cetano. São, por isso, mais facilmente degradados, desaparecendo do meio ambiente em períodos de tempo mais curtos.

Os óleos saturados do tipo esteárico ou palmítico apresentam, por norma, um excelente índice de cetano. Estes óleos são pouco fluidos e são resistentes à oxidação, encontrando-se normalmente no estado sólido à temperatura ambiente. A sua grande viscosidade ou solidez aliados à resistência à oxidação fazem com que perdurem no meio ambiente e sejam de difícil remoção e limpeza, tendo de ser aquecidos até ao seu ponto de fusão para remoção ou posterior valorização.

Verifica-se ainda a existência de uma outra família de óleos vegetais, os óleos designados essenciais, que não podem ser utilizados como MP para a produção de biodiesel, dado que são óleos voláteis, sendo constituídos por misturas de fenóis e outras substâncias aromáticas. Porém, importa referir que grande parte destes óleos pode ser utilizada, *in natura*, em motores diesel, especialmente sob a forma de misturas com o gasóleo e/ou com o biodiesel. Constituem exemplos de óleos essenciais, o óleo de pinho, o óleo da casca de laranja e outros óleos que se encontram associados a madeiras, folhas e cascas de vegetais, com a finalidade de lubrificar as suas fibras (Parente, 2003).

Além dos óleos e gorduras virgens, os óleos e gorduras residuais resultantes do processamento doméstico, comercial e industrial, podem também constituir fonte de MP para a produção de biodiesel e representam um grande potencial de oferta (Parente, 2003). Porém, como esta MP já foi referida exaustivamente no capítulo anterior, nesta secção fazer-se-à uma referência às outras possíveis matérias-primas.

Para além dos óleos usados e gorduras naturais, também existem outras gorduras de origem animal, as banhas, que podem com vantagem ser utilizadas e valorizadas.

III.5.2 GORDURAS ANIMAIS

As gorduras animais possuem uma estrutura química semelhante à dos óleos vegetais, o que possibilita a sua transformação em biodiesel. Estas constituem moléculas triglicéridas de ácidos gordos cujas principais diferenças relativamente aos óleos dependem do tipo e distribuição de ácidos gordos combinados com o glicerol. São exemplos de gorduras animais o sebo bovino, os óleos de peixes, a banha de porco, entre outras matérias gordas de origem animal (Parente, 2003).

As gorduras animais são também utilizadas com elementos de mistura em óleos de menor qualidade, originando cheiros desagradáveis e alterando as composições dos óleos.

III.6 TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos químicos e biológicos relativamente simples, cuja eficiência e viabilidade estão dependentes das características das gorduras e óleos usados como fonte de MP do processo. Inicialmente, foram estudados alguns processos como a diluição de óleos vegetais com diesel fóssil e a formação de microemulsões dos óleos vegetais com álcoois de cadeia curta, com o objectivo de tentar minimizar os problemas associados aos combustíveis fósseis.

A **diluição de óleos vegetais com diesel fóssil** foi uma das soluções estudadas para resolver o problema da viscosidade dos óleos. Contudo, os problemas apresentados pela utilização directa de óleos vegetais como combustível não são resolvidos com esta solução. Apesar de alguns testes terem dado bons resultados, na maioria dos casos a utilização de diluições de óleos vegetais conduz ao espessamento do óleo lubrificante do motor. Este espessamento é provocado pela oxidação e polimerização do óleo vegetal dissolvido no óleo lubrificante (Felizardo, 2003).

A **formação de microemulsões** foi estudada para tentar resolver os problemas associados à alta viscosidade apresentada pelos óleos vegetais. Assim, a diminuição da viscosidade dos óleos era conseguida à custa da adição de solventes tais como determinados álcoois simples (metanol, etanol, etc.). Contudo, apesar das microemulsões apresentarem boas características no que diz respeito aos padrões de atomização, verificou-se que a longo prazo provocavam a deposição de carbono no motor, a combustão incompleta e o aumento da viscosidade dos óleos lubrificantes (Felizardo, 2003).

Com o desenvolvimento e a pesquisa de novas tecnologias surgiram outros processos de produção de biodiesel, não descuidando o aspecto ambiental, e são eles: o craqueamento, a esterificação e a transesterificação (Prossiga, 2008).

III.6.1 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO

Os óleos e gorduras podem ser sujeitos a transformação por acção de um processo designado craqueamento. O craqueamento é o processo através do qual os óleos e gorduras são sujeitos a degradação possibilitando a formação de moléculas de menores dimensões, entre os quais compostos oxigenados, dióxido de carbono e hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos podem ser destilados e separados de acordo com o seu peso molecular, pelo que os produtos de reacção podem corresponder a fracções equivalentes ao GPL (Gases de Petróleo Liquefeitos), à gasolina e ao gasóleo, em proporções variadas, dependendo da rota e das condições impostas ao processo reaccional. Apesar do equipamento necessário para efectuar o craqueamento ser dispendioso e as produções serem modestas, os produtos são quimicamente semelhantes aos combustíveis obtidos por craqueamento de produtos petrolíferos. Verifica-se a existência de dois tipos distintos de craqueamento: o térmico e o catalítico (Felizardo, 2003).

No processo de **craqueamento térmico ou pirólise** a degradação dos óleos e gorduras é promovida pelo uso de temperaturas e pressões muito elevadas, ou seja, através do aquecimento dos reagentes, na ausência de oxigénio, a temperaturas superiores a 450°C, originando compostos de cadeias menos extensas (Felizardo, 2003). A decomposição térmica dos triglicerídeos origina diferentes tipos de compostos, incluindo os alcanos, alcenos e ácidos aromáticos, dependendo da fonte de óleo vegetal decomposto. Os produtos gerados neste processo podem ter outras aplicações, destacando-se a utilização como solvente e como matérias-primas de plástico, o que torna este processo vantajoso. No entanto, apresenta como desvantagem o facto de, durante o processo, ocorrer a formação de compostos oxigenados, os quais tornam o produto levemente ácido. A

remoção destes compostos provoca impactes ambientais significativos e torna o processo dispendioso. É ainda de referir que, apesar dos óleos vegetais resultantes deste processo apresentarem concentrações de enxofre, água, sedimentos e cobre satisfatórios para um combustível; os níveis de cinzas, resíduos de carbono e ponto de ignição são inaceitáveis, comprometendo a viabilidade da sua utilização (Macedo *et al.*, 2003). De referir que o combustível produzido na pirólise apresenta propriedades semelhantes à gasolina e não ao gasóleo (Felizardo, 2003).

Por sua vez, no processo de **craqueamento catalítico** a decomposição dos óleos e gorduras ocorre na presença de agentes catalisadores, destacando-se o óxido de sílica (SiO_2) e o óxido de alumínio (Al_2O_3), que proporcionam a conversão dos reagentes em condições de pressão mais reduzidas, mas a temperaturas relativamente elevadas, tal como se verifica no craqueamento térmico. Quando comparado ao craqueamento térmico, o processo catalítico apresenta a vantagem da reacção não promover a formação de compostos oxigenados, sendo portanto, ambientalmente preferível (Suarez, 2005).

Além do exposto, ao estabelecer comparação entre ambos os processos de craqueamento, constata-se que o craqueamento térmico dispõe de desvantagens relativamente ao catalítico, tais como o uso de pressões mais elevadas, apresenta um menor rendimento dos produtos obtidos e está associado a problemas de natureza económica e operacional. Por estes motivos, o craqueamento térmico tem vindo a ser substituído pelo craqueamento catalítico, que se demonstra mais eficiente. Todavia, o craqueamento catalítico tem a desvantagem de se tratar de um processo dispendioso.

Ambos os processos de craqueamento são tecnologias pouco viáveis em termos técnicos e económicos, uma vez que implicam um elevado consumo energético. No entanto, demonstram-se adequados à produção em pequena escala, quando a disponibilidade de MP é baixa (Oliveira, 2004). Contudo, alguns investigadores defendem que o processo de craqueamento apresenta importantes vantagens sobre a reacção de transesterificação, tais como: não se verifica a produção de resíduos de glicerina, não é necessário o uso de álcoois e não requer uma modificação nos motores de combustão para o uso de biodiesel a 100% (Peres, 2004).

É de salientar que apesar de alguns autores referirem o processo de craqueamento como um processo de produção de biodiesel, considera-se que tal não é totalmente correcto, uma vez que depende da interpretação que se faz do conceito de biodiesel. Ao admitir que biodiesel corresponde a um combustível de origem não fóssil é coerente considerar o processo de craqueamento um processo de produção de biodiesel. Contudo, a Directiva 2003/30/CE, de 8 de Maio, é muito mais restrita ao definir biodiesel como uma mistura de ésteres metílicos e neste caso o processo de craqueamento não é mais que um processo de produção de um biocombustível.

III.6.2 PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO

A esterificação é uma reacção química entre um ácido carboxílico e um álcool que produzem éster e água (Felizardo, 2003) (Figura 21). Os álcoois reagem com os ácidos orgânicos e inorgânicos para formar derivados, designados por ésteres. Esta reacção é lenta podendo necessitar de muitos dias para ser completa, mas pode ser acelerada pela presença de iões H^+ (vestígios de um ácido inorgânico) que exercem uma acção catalítica. Por outro lado é reversível e, portanto, limitada pela reacção inversa, que se denomina hidrólise (Quercus, 2003).

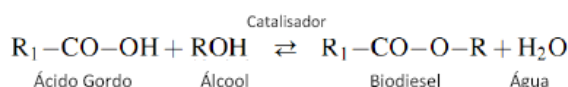


Figura 21. Reacção de esterificação.

Normalmente, os OAU's após a fritura, contêm uma grande quantidade de ácidos gordos livres que possibilitam a produção de biodiesel por esterificação. Todavia, recorre-se, por norma, à remoção dos ácidos gordos livres por neutralização e, assim, a produção de biodiesel é com recurso à transesterificação e a todas as etapas a ela inerentes.

III.6.3 PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação é o processo mais amplamente usado na produção de biodiesel e é composto por três etapas fundamentais, apesar de poderem diferir em muitos aspectos:

- 💧 Pré-tratamento das matérias-primas;
- 💧 Reacção de Transesterificação;
- 💧 Purificação do produto final.

A purificação pode englobar a separação de fases (biodiesel/glicerina), a recuperação do álcool da glicerina e dos ésteres, a desidratação do álcool, a purificação dos ésteres e a destilação da glicerina (Figura 22) (Felizardo, 2003).

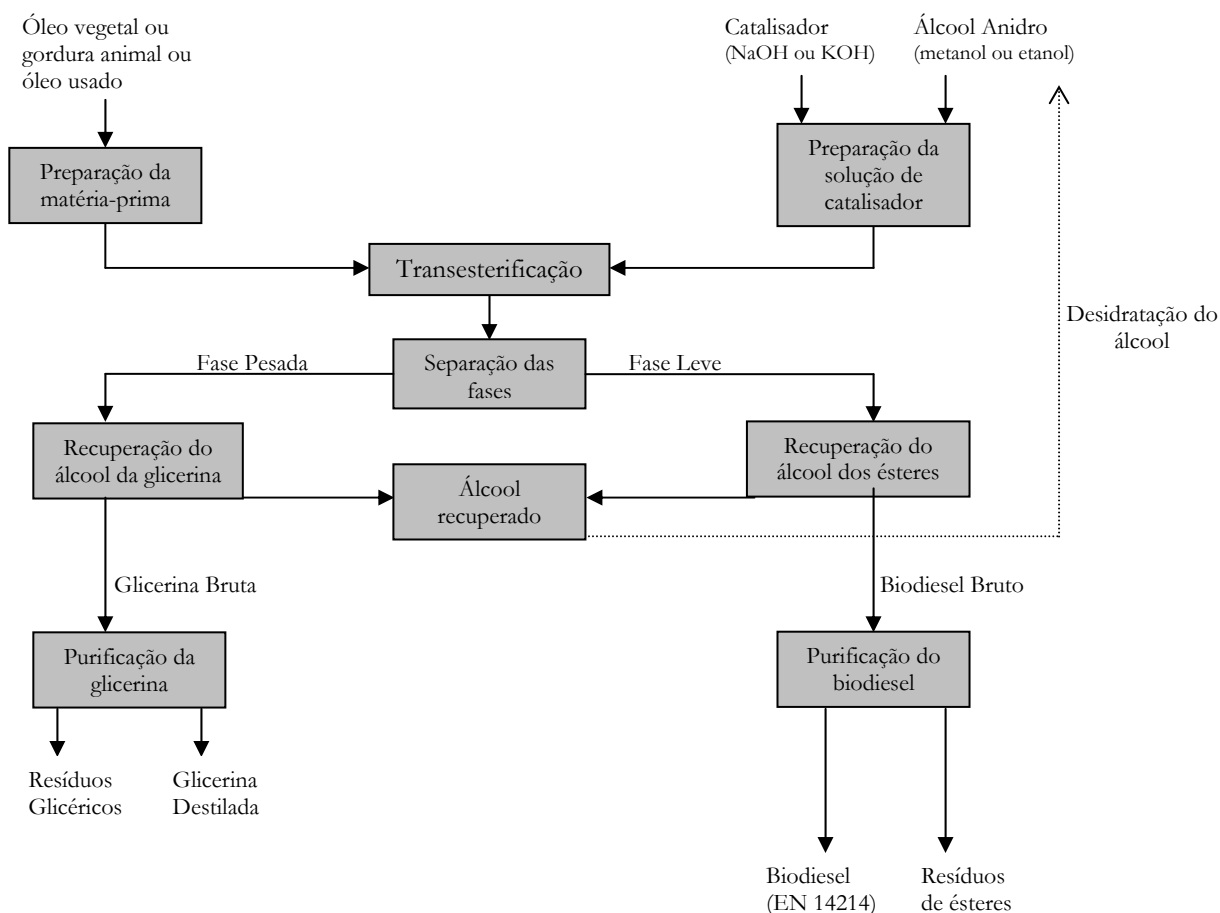


Figura 22. Processo produtivo do biodiesel pela reacção de transesterificação na presença de um catalisador (adaptado de Parente, 2003 e Libos, 2008).

III.6.3.1 PRÉ-TRATAMENTO DA MATÉRIA USADA

Como já foi referido anteriormente, a MP utilizada para a produção de biodiesel pode ser de diversas origens. Deste modo, sempre que a MP tenha sido sujeita a processos potencialmente contaminantes, como fritura de alimentos, por exemplo, é conveniente proceder a um pré-tratamento antes de ser utilizada. Este pré-tratamento visa eliminar as impurezas e os compostos indesejáveis, de modo a que o rendimento do processo seja superior e/ou que o produto obtido apresente melhor qualidade. A conversão dos óleos e gorduras pressupõe uma preparação da MP, com o objectivo de criar as melhores condições conducentes a uma taxa de conversão máxima. A MP deve apresentar um baixo teor de humidade, pelo que deve ser submetida a secagem ou desumidificação e deve, ainda apresentar um baixo nível de acidez o que implica a sua neutralização, através de uma lavagem com solução alcalina de hidróxido de sódio ou potássio.

Assim, dependendo do composto a eliminar/reduzir, os óleos vegetais e gorduras animais podem sofrer diversos tipos de tratamento, como sejam a redução de ácidos gordos livres, a remoção de gomas e resíduos sólidos, a filtração, a secagem, o branqueamento e a desodorização (Felizardo, 2003).

A **redução dos ácidos gordos livres** pode ser executada por neutralização ou por extracção por solvente. A neutralização consiste em adicionar uma base (NaOH, KOH), induzindo a formação de sabão (Reacção 1 e 2, pag. 40), que deve ser removido antes de qualquer outro tratamento posterior. Estas reacções consomem o catalisador, reduzindo a eficiência catalítica, e levam à formação de emulsões, as quais aumentam a viscosidade dos produtos criando dificuldade na separação e purificação do biodiesel. Por sua vez, a extracção por solvente permite remover os ácidos gordos livres ou os triglicerídeos utilizando um solvente. Como exemplos tem-se o etanol que permite reduzir o conteúdo de ácidos gordos livres do azeite de 20% para menos de 3%; e a utilização de propano líquido que, remove unicamente os triglicéridos, sendo por isso muito eficiente na redução da cor (Felizardo, 2003 e Zhang *et al.*, 2003).

A **remoção de gomas** é muito comum para óleos e gorduras em bruto que contêm, normalmente, grandes quantidades de fosfatídeos. O processo utilizado consiste na precipitação das gomas após adição de ácido fosfórico e injeção de vapor de água.

A **filtração** é utilizada para eliminar pequenas proporções de sólidos existentes em suspensão e para recuperar líquidos contidos na fracção sólida de uma pasta. Pode realizar-se por gravidade ou a vácuo. A filtração por gravidade é um processo lento e como tal, é pouco utilizada a nível industrial. A filtração a vácuo decorre a pressões negativas, de modo a acelerar o processo. Este tipo de filtração funciona com eficiência e rapidez, contudo, as partículas sólidas retidas vão colmatando os filtros e consequentemente, reduzindo a velocidade do processo.

A **secagem** consiste na utilização de um agente secante, como o sulfato de magnésio anidro ou o sulfato de sódio anidro, para remover a água residual que possa existir no óleo. A remoção de toda a água existente no óleo é essencial, pois induz a ocorrência de reacções de saponificação em condições alcalinas (Felizardo, 2003).

O **branqueamento** consiste na adição de carvão activado ao óleo. Este procedimento permite a remoção de metais, água, substâncias insolúveis e pigmentos, conseguindo-se também reduzir a cor e a possível turvação dos óleos vegetais e gorduras animais (Benazzi, 2005).

A **desodorização** permite reduzir a quantidade de cetonas e aldeídos, aclarar o produto através da destruição de carotenoides, reduzir a quantidade de pesticidas, detergentes e metais. Esta operação consiste numa destilação sob vácuo (2 a 5 mmHg) a 240-270°C, sendo por isso dispendiosa em termos energéticos (Felizardo, 2003).

Após o pré-tratamento, a MP deverá possuir uma composição que permita a sua utilização no processo de produção de biodiesel, sem comprometer o seu rendimento ou a qualidade do produto final.

III.6.3.2 REACÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A **transesterificação** parece ser a melhor alternativa para a utilização dos óleos vegetais como alternativa ao diesel fóssil. Isto porque as características dos ésteres de ácidos gordos (biodiesel) são muito próximas das do diesel fóssil. Além do mais, os ésteres metílicos e etílicos de ácidos gordos podem ser queimados directamente em motores diesel, sem serem necessárias modificações no motor.

Os óleos vegetais, gorduras animais ou residuais são purificados e reagem com um álcool de cadeia curta, geralmente metanol (CH_3OH) ou etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) na presença de um catalisador como o hidróxido de potássio (KOH) ou o hidróxido de sódio (NaOH), de modo a acelerar a reacção. Quando isso acontece, o triglicerídeo é transformado para formar os ésteres e a glicerina. Os ésteres resultantes são os designados por biodiesel. A glicerina é empregada para a fabricação de sabonetes e diversos outros cosméticos (Felizardo, 2003).

A reacção de transesterificação do óleo vegetal compreende uma sequência de três reacções reversíveis e consecutivas, em que os monoglicéridos e os diglicéridos são os intermediários (Figura 23). Os grupos alquílicos ($\text{R}'\text{s}$) são distintos, portanto, formar-se-ão também diferentes ésteres. A sua estequiometria é de 3 moles de álcool por cada mole de triglicerídeo. Contudo, na prática, é necessário um excesso de álcool (6 moles de álcool por cada mole de triglicerídeo) para aumentar o rendimento em ésteres, ou seja, é necessário deslocar a reacção no sentido da formação dos produtos (Alcântara *et al.*, 2000).

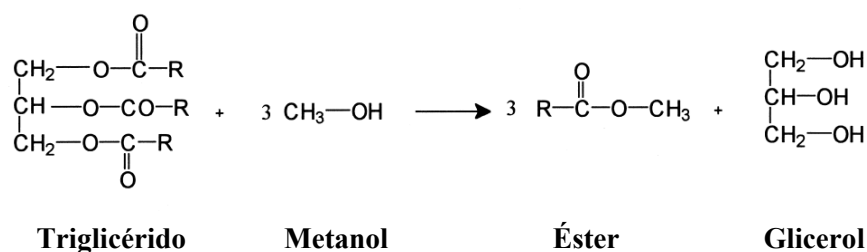


Figura 23. Reacção de transesterificação (Alcântara *et al.*, 2000).

Diversos aspectos têm influência na reacção de transesterificação, nomeadamente: o tipo de óleo usado, o catalisador usado (alcalino, ácido ou enzimático), o peso molecular do álcool, a relação estequiométrica estabelecida entre álcool e óleo vegetal/residual, a temperatura a que decorre a reacção, o grau de pureza dos reagentes (principalmente o teor em água) e o índice de ácidos gordos do óleo vegetal (Schuchardt *et al.*, 1998).

Os reagentes usados, que permitem deslocar o equilíbrio da reacção no sentido da formação do produto, são álcoois simples, de baixo peso molecular, tais como o metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico, considerando-se pouco activos ou completamente inactivos os álcoois superiores. Entre os álcoois mencionados, os mais utilizados são o metanol e o etanol, uma vez que o rendimento da transesterificação decresce com o aumento da cadeia de álcool (Benazzi, 2005).

Na **transesterificação metílica** o álcool utilizado é o metanol. Este é o processo de transesterificação mais usado, sobretudo por motivos relacionados com o processo e por razões relacionadas com a sua natureza física e química, nomeadamente devido à sua curta cadeia e ao seu grau de polaridade, o que o torna mais reactivo. Esta última propriedade, também permite maior facilidade na separação entre os ésteres e a glicerina. O metanol é ainda isento de água e mais barato, tornando o processo menos dispendioso. Tem, no entanto, a desvantagem de se tratar de um álcool com elevado grau de toxicidade (Dantas, 2006). A transesterificação metílica é considerada muito eficaz, proporcionando uma transformação praticamente completa, na ordem dos 95-98%, dos triglicerídeos em ésteres de ácidos gordos, num período de tempo relativamente pequeno (Silva, 2004).

A **transesterificação etílica** decorre com o uso do etanol. Este álcool é mais atractivo do ponto de vista ambiental, uma vez que se trata de um composto orgânico obtido a partir da fermentação de hidratos de carbono (açúcar, celulosa, amido) com origem em culturas vegetais, ou seja, trata-se de um composto renovável (Dantas, 2006). O etanol é ainda muito menos tóxico que o metanol e proporciona biodiesel com um maior índice de cetano e lubrificação. No entanto, como o etanol possui uma cadeia mais longa que a do metanol torna os ésteres etílicos produzidos mais miscíveis na glicerina, o que prejudica a separação de fases. Outro inconveniente do etanol deve-se à presença de um elevado teor de água, o que prejudica a transesterificação, uma vez que a presença de água conduz à ocorrência de reacções de saponificação. A minimização deste facto implica o uso de etanol anidro (Silva, 2004). Na Tabela 21 são apresentadas as principais diferenças entre a transesterificação metílica e etílica. O balanço ecológico do etanol não é bom devido ao fraco rendimento da fermentação alcoólica que produz muito dióxido de carbono (CO₂).

Tabela 21. Principais vantagens e desvantagens consoante o tipo de álcool usado no processo produtivo (Lima, 2004).

Álcool	Vantagens	Desvantagens
Metanol	<ul style="list-style-type: none"> Consumo de metanol no processo de transesterificação é cerca de 45% menor que do etanol anidro (em proporção molar álcool:óleo recomendada é 6:1 na transesterificação metílica e 20:1 na etílica); Preço do metanol é cerca de metade; Agente mais reactivo; Para uma mesma taxa de conversão e condições operacionais idênticas, o tempo de reacção é inferior (± 45 min, comparando com 90 min na transesterificação etílica); Considerando a mesma produção de biodiesel, o consumo de vapor e electricidade é inferior na rota metílica; Menor temperatura recomendada (65°C); Os equipamentos necessários ao processamento da MP correspondem a cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e qualidade. 	<ul style="list-style-type: none"> Apesar de poder ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente um produto fóssil; Bastante tóxico; Mais volátil, possibilitando um maior risco de incêndios.
Etanol	<ul style="list-style-type: none"> Produz biodiesel com um maior índice de cetano e maior lubrificação; Se for produzido a partir de biomassa produz um combustível 100% renovável; Não é tão tóxico como o metanol; Menor risco de incêndios, dada a sua maior estabilidade. 	<ul style="list-style-type: none"> Os ésteres etílicos possuem maior afinidade com a glicerina, dificultando a posterior separação; Elevada temperatura recomendada (80°C); Possui afinidade com a água, pelo que a sua desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos; Dependendo do preço da MP, os custos de produção de biodiesel etílico podem ser até 100% maiores que o metílico.

Verifica-se que a transesterificação metílica apresenta inúmeras vantagens relativamente à etílica, sendo por isso preferível, excepto quando a elevada disponibilidade de etanol o justifique.

Usualmente as reacções de transesterificação exigem a presença de um catalisador que induza a reacção. Os catalisadores podem ser ácidos, básicos ou enzimáticos, e deste modo, pode-se falar em processos de catálise ácida, catálise básica, ou enzimática. No entanto existem processos que não necessitam de catalisador, podendo ser utilizado o metanol supercrítico ou co-solventes como forma de acelerar a reacção de transesterificação. Todos estes processos são descritos em seguida.

III.6.3.2.1 PROCESSO POR CATÁLISE ÁCIDA

No processo de **transesterificação por catálise ácida**, a transesterificação é catalizada por um ácido de Brownsted (Meher *et al.*, 2006), preferencialmente o ácido sulfúrico, o sulfónico e o ácido clorídrico. O processo decorre de acordo com a reacção representada pela Figura 24.

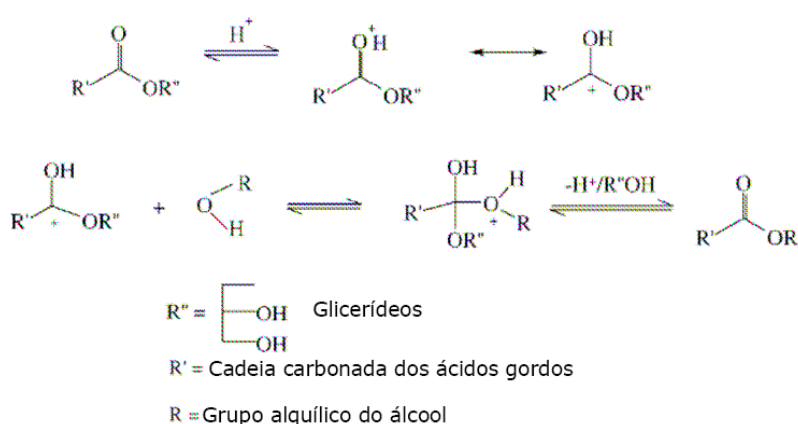


Figura 24. Representação esquemática do processo de transesterificação por catálise ácida (Meher *et al.*, 2006).

Este processo permite obter rendimentos muito elevados (99%) sem a necessidade de um pré-tratamento da MP. No entanto, o uso de catalisadores ácidos, possui o inconveniente de exigir temperaturas elevadas (acima dos 100°C), de ser uma reacção lenta (3 horas para alcançar o referido rendimento) e da necessidade de equipamentos específicos para este fim, pela acção corrosiva que estes compostos apresentam (Felizardo, 2003).

Para além disso, a relação molar do óleo e do álcool é um factor que influencia a reacção de transesterificação, sendo necessária a adição de um excesso de álcool, sendo favorecida a formação de produtos.

Todavia, uma quantidade excessiva de álcool torna a recuperação da glicerina difícil, em consequência da formação de emulsões, pelo que é necessário estabelecer uma relação empírica entre ambos os reagentes álcool e óleo, de forma a garantir uma optimização do processo (Felizardo, 2003).

III.6.3.2.2 PROCESSO POR CATÁLISE BÁSICA

A **reacção de catálise básica** trata-se de uma reacção mais rápida que a verificada com catalisadores ácidos, permitindo obter um maior rendimento e selectividade, quando é usada a mesma quantidade de catalisador. A transesterificação por catálise básica pode ser efectuada à temperatura ambiente e não apresenta tantos problemas no que se refere à corrosão do equipamento, tornando este processo mais atractivo do ponto de vista industrial e, por isso, o mais frequentemente usado. O processo de transesterificação por catálise básica decorre de acordo com a reacção representada na Figura 25.

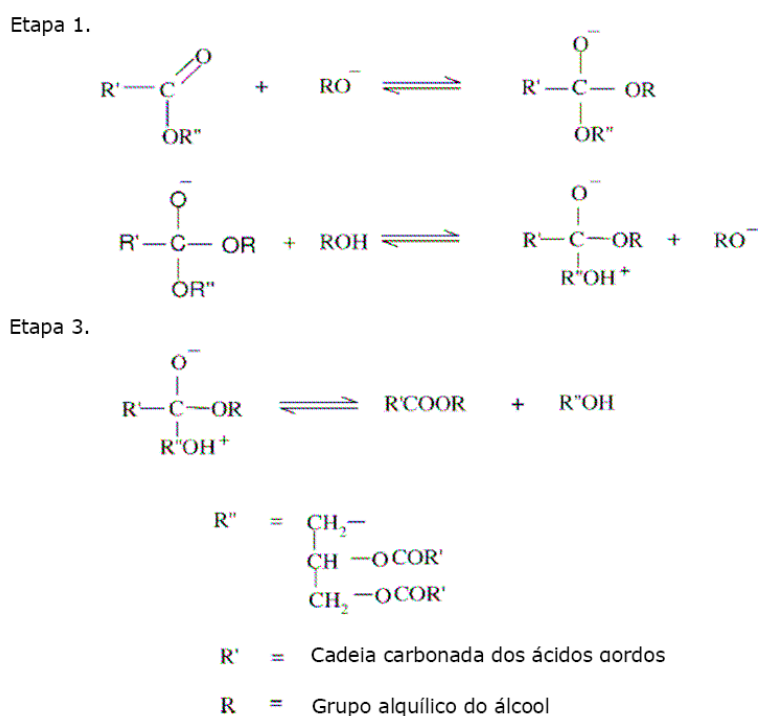


Figura 25. Representação esquemática do processo de transesterificação por catálise básica (Meher *et al.*, 2006).

Porém, é necessário o uso de óleos neutros ou de baixa acidez e álcool desidratado, dado que uma grande quantidade de ácidos gordos livres pode neutralizar o catalisador básico, facilitando a formação de produtos saponificados e emulsões. A presença destes produtos na reacção reduz o rendimento da produção de ésteres e dificulta a recuperação da glicerina (Meher *et al.*, 2006).

Como catalisadores básicos podem ser utilizados alcóxidos, hidróxidos alcalinos e carbonatos de potássio.

Os alcóxidos (metóxido de sódio e etóxido de sódio), mais propriamente o metóxido de sódio, são os catalisadores mais activos, conduzindo a rendimentos muito elevados em tempos de reacção reduzidos. A principal desvantagem destes catalisadores reside no facto de que são desactivados pela água, logo, o teor de água no álcool e no óleo têm que ser muito baixos para que não ocorra a sua desactivação. Os hidróxidos alcalinos, tais como, hidróxido de potássio (KOH) e de sódio (NaOH) são os catalisadores mais usados, quer por razões de carácter económico, quer pela sua disponibilidade no mercado, apesar de serem espécies menos reactivas comparativamente com os alcóxidos. Os hidróxidos são uma boa alternativa, dado que permitem a aquisição de taxas de conversão elevadas, quando se aumenta a sua concentração numa dada percentagem. Apesar do uso mais frequente do NaOH, devido ao seu baixo custo, o KOH tem vindo a ser cada vez mais utilizado, dado que apresenta vantagens na separação dos ésteres da glicerina (Schuchardt *et al.*, 1998).

Há a ressalvar que, independentemente de a reacção decorrer na ausência de água (com uma mistura de álcool e óleo isenta de água), existe uma pequena quantidade de água que é produzida pela reacção entre o agente catalisador e o álcool. Assim, e tal como sucede na reacção de transesterificação ácida, ocorre a hidrólise de alguns ésteres (Figura 26), com posterior saponificação dos ácidos gordos livres formados nesta reacção. Consequentemente, ocorre a diminuição da quantidade de ésteres sintetizados (Felizardo, 2003).

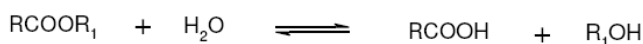


Figura 26. Reacção de hidrólise dos ésteres (Felizardo, 2003).

De forma a minimizar estas condições reaccionais, o carbonato de potássio pode ser usado como agente catalisador, permitindo obter rendimentos elevados, e proporcionar simultaneamente, uma redução da formação de agentes saponificados, dada a formação do ião bicarbonato em detrimento da água. Todavia, a utilização deste catalisador conduz a rendimentos ligeiramente inferiores aos obtidos na catálise ácida e apresenta baixas condições de reprodutibilidade (Felizardo, 2003).

A opção pela catálise ácida ou básica deve ter em conta a acidez da MP utilizada. A catálise básica é normalmente utilizada na transesterificação quando os óleos apresentam baixos teores de ácidos gordos livres (acidez não superior a 4%). Na presença de elevados teores de ácidos gordos livres (acidez superior a 4%) recomenda-se a catálise ácida. Um dos desafios tecnológicos para o desenvolvimento da indústria de biodiesel é a procura de processos catalíticos alternativos que evitem a formação de produtos saponificáveis e emulsões e apresentem um elevado rendimento. Uma das alternativas é o uso de catalisadores enzimáticos (catálise enzimática), como lipases (Gerpen *et al.*, 2004).

III.6.3.2.3 PROCESSO POR CATÁLISE ENZIMÁTICA

No processo de **transesterificação por catálise enzimática** o principal catalisador enzimático alvo de estudos é a lipase. Estas enzimas são classificadas como hidrolíticas e actuam sobre a ligação de ésteres de vários compostos, sendo os triglicerídeos os melhores substratos. A reacção de hidrólise dos triglicerídeos utilizando lipases é reversível e, portanto, o equilíbrio pode ser alterado através da variação da concentração de reagentes e/ou produtos. Para obter altos rendimentos é necessário promover o controlo da quantidade óptima de água no sistema reaccional.

As lipases são agentes razoavelmente estáveis, toleram a presença de solventes orgânicos e apresentam disponibilidade e facilidade de manuseamento. Pelo acima exposto, estas enzimas hidrolíticas constituem importantes agentes a nível da síntese orgânica e, cuja aplicação industrial depende da optimização de diversas condições, nomeadamente do tipo de solvente usado, temperatura, pH, entre outros. É de salientar que a utilização de enzimas no processo de transesterificação já foi testada em alguns óleos vegetais e gorduras, mas, industrialmente, a sua utilização ainda não é viável devido ao elevado custo das enzimas. Embora em alguns casos possam ser obtidos rendimentos elevados (superiores a 98%), a reacção é lenta, sendo necessário algum tempo para que se atinjam esses rendimentos. Desta forma, o processo demonstra-se pouco atractivo quando comparado com a catálise básica (Macedo *et al.*, 2003).

A catálise enzimática decorre a menor temperatura que a alcalina, a água não tem influência na transformação, o rendimento é maior e é desnecessário uma etapa de purificação dos ésteres. Posto isto, verifica-se que a catálise enzimática tem mais vantagens quando comparada com a alcalina (Tabela 22).

Com o objectivo de desenvolver um novo processo de transesterificação, sem utilizar qualquer catalisador, têm sido efectuados inúmeros estudos respeitantes à produção de biodiesel com metanol supercrítico.

Tabela 22. Comparação entre a catálise alcalina e a catálise enzimática com lipases para a produção de biodiesel (Macedo *et al.*, 2003).

Características da reacção	Catálise Alcalina	Catálise Enzimática
Temperatura de reacção (°C)	60-70	30-40
Ácidos gordos livres no óleo não refinado	Produtos saponificados	Metilesteres
Água na MP	Interferência na reacção	Sem influência
Rendimento de metilesteres	Normal	Alto
Recuperação do glicerol	Difícil	Fácil
Purificação de metilesteres	Lavagens consecutivas	Nenhuma

III.6.3.2.4 TRANSESTERIFICAÇÃO COM METANOL SUPERCRÍTICO

A **transesterificação com metanol supercrítico** permite alcançar rendimentos superiores a 95% em apenas 4 minutos, mostrando que é um processo muito eficiente.

Os ésteres metílicos produzidos em metanol supercrítico são os mesmos obtidos em catálise alcalina, mas com uma taxa de conversão maior. No entanto, este método requer temperaturas e pressões elevadas (350°C e 30 MPa, respectivamente) e grandes quantidades de metanol (razão molar metanol/óleo de 42:1) (Felizardo, 2003). A eficiência do processo depende da relação entre temperatura, pressão e propriedades termofísicas. Estas propriedades são, por exemplo, a constante dielétrica, a viscosidade, a massa específica e a polaridade (Kasteren, 2007 e Ribeiro *et al.*, 2005).

Para aplicação industrial, são necessárias mais investigações no processo, contudo, este processo apresenta vantagens relativamente às catálises, básica e ácida (Tabela 23). Tal facto deve-se à não utilização de catalisadores químicos, facilitando a separação dos produtos da reacção (Macedo *et al.*, 2003).

Tabela 23. Comparação entre a transesterificação convencional e a supercrítica (Ribeiro *et al.*, 2005).

Características da reacção	Convencional	Supercrítica
Tempo de reacção (h)	1-6	0,067
Condições da reacção (Pressão e Temperatura)	0,1 MPa e 30-65 °C	35 MPa, 350 °C
Catalisador	Ácido ou básico	Sem
Ácidos gordos livres	Produtos saponificados	Éster metílico
Produção	97 %	98 %
Remoção para purificação	Metanol, catalisador e produtos saponificados	Metanol

Pela Tabela 23 é possível constatar que a transesterificação supercrítica é mais vantajosa que a convencional relativamente ao tempo de reacção, à não utilização de catalisadores, ao rendimento do processo e à pureza do produto obtido. Porém, o processo de produção de biodiesel mais frequente é a transesterificação metílica por catálise básica, por se tratar de um processo mais simples e mais económico.

Como já foi referido anteriormente, a eficiência de conversão dos triglicerídeos em metilésteres e a qualidade do produto obtido dependem das características da MP utilizada. Porém, existem outras variáveis que influenciam significativamente a reacção de transesterificação, distinguindo-se, a temperatura e o tempo de reacção, a proporção de álcool usada, a concentração de catalisador, a intensidade da agitação e o uso de cosolventes orgânicos (Meher *et al.*, 2006).

A **temperatura** e o **tempo de reacção** estão intimamente relacionados. Dado que a velocidade da reacção é fortemente influenciada pela temperatura, quanto mais elevada esta for menor será o tempo necessário para o fim da reacção (Meher *et al.*, 2006).

No entanto, a temperatura de reacção não pode exceder a temperatura de ebulição do álcool utilizado, de modo a garantir que exista álcool na mistura reaccional. Refere-se, como exemplo, um estudo em que se fez reagir vários óleos vegetais, à temperatura de 60°C, usando uma proporção molar metanol/óleo de 6:1 e 0,5% de metóxido de sódio como catalisador, concluiu-se que 1 hora após o início da reacção, a conversão dos triglicerídeos em metilésteres é idêntica para todos os óleos e praticamente completa (93-98%) (Meher *et al.*, 2006).

Contudo, a reacção de transesterificação pode ocorrer a diferentes temperaturas, conseguindo-se que seja praticamente completa, mesmo à temperatura ambiente, bastando para tal que decorra o tempo suficiente.

A **proporção de álcool** é uma das variáveis mais importantes que afectam o rendimento da reacção. De acordo com a estequiometria da reacção de transesterificação são necessárias 3 moléculas de metanol e 1 molécula de triglicerídeo para obter 3 moléculas de metilésteres e 1 molécula de glicerol. Contudo, para que o equilíbrio se desloque no sentido da formação dos

produtos é necessário um excesso de álcool ou que seja removido um dos produtos da reacção. Esta segunda opção é preferível, no entanto nem sempre é possível de ser praticada. Nos casos em que se opta pelo uso de um excesso de metanol deve ser utilizada uma relação molar de 6:1 (excesso de 100%), para que a conversão dos triglicerídeos não seja incompleta (Srivastava e Prasad, 2000).

Estudos revelaram que a conversão aumenta com o aumento da relação molar metanol/óleo, contudo, se for mais elevada compromete a eficiência do processo de separação da glicerina, uma vez que há um aumento da sua solubilidade no biodiesel (Meher *et al.*, 2006).

Ao aumentar a **concentração de catalisador** é possível melhorar a taxa de conversão do óleo em biodiesel. No entanto, este aumento é limitado dado que uma concentração excessiva de NaOH, para além de não melhorar a conversão, ainda implica um acréscimo nos custos de produção, quer pelo gasto excessivo de catalisador, quer pela necessidade de remover do biodiesel os seus resíduos. Assim, a concentração de NaOH deve variar entre os 0,5 e 1% (m/m), intervalo dentro do qual já se consegue obter uma conversão de 94 a 99% de triglicerídeos (Srivastava e Prasad, 2000).

À temperatura ambiente o metanol não é miscível com os triglicerídeos, verificando-se a formação de duas fases distintas, após a junção dos dois reagentes. Deste modo, é necessário promover a transferência de massa através de agitação, para que a reacção possa ocorrer (Meher *et al.*, 2006). Verifica-se que se a difusão entre as duas fases for baixa, a reacção é lenta. À medida que os esteres metílicos se vão formando a velocidade da reacção tende a aumentar, devido às suas propriedades solventes que promovem a difusão entre as duas fases. Deste modo há um aumento gradual da velocidade de reacção, até que o sistema de uma fase seja totalmente estabelecido. Quando tal acontece, a agitação da mistura deixa de ser relevante (Srivastava e Prasad, 2000).

Sendo a **intensidade da agitação** um parâmetro que pode comprometer a eficiência do processo de conversão dos óleos em metilésteres, é conveniente definir quais as condições de agitação mais adequadas. Estudos realizados permitiram verificar que a agitação com intensidade inferior a 180 rpm é insuficiente, aconselhando-se que esta varie entre 180 e 360 rpm (Meher *et al.*, 2005).

O uso de **co-solventes orgânicos**, dos quais se destacam o hexano, o Bioéter Etil-Ter-Metílico (MTBE) e o tetrahydrofurano (THF), permite tornar os glicerídeos (tri, di e monoglicerídeos) e os ácidos gordos (saturados, insaturados e livres) totalmente miscíveis no metanol. Tal facto permite a conversão dos glicerídeos em biodiesel e acelera a velocidade da reacção, uma vez que não se verificam as duas fases iniciais (Felizardo, 2003). Usualmente, consegue-se com este processo uma redução de 20 minutos do tempo de reacção em processos que decorram à temperatura e pressão atmosféricas e na ausência de agitação (Meher *et al.*, 2006).

O inconveniente deste processo reside no facto de, após o final da reacção, ser necessário separar o biodiesel de todos os outros compostos, designadamente o glicerol, o metanol e o co-solvente (Meher *et al.*, 2006). No final da transesterificação, o metanol (álcool mais utilizado) é recuperado por evaporação e consequente condensação. O excesso de hidróxido de potássio (catalisador mais utilizado) é neutralizado com ácido clorídrico numa proporção de 10 ml/l de glicerina e 3 ml/l de Biodiesel, originando a formação de sais (Felizardo, 2003).

III.6.4 SEPARAÇÃO DE FASES

Após a reacção de transesterificação, a separação de fases é essencial na obtenção de biodiesel com um elevado grau de pureza. De acordo com as especificações da UE, o teor de ácidos gordos livres, álcool, água e glicerina devem ser mínimos de forma que a pureza do biodiesel seja superior a 96,5%.

A mistura reaccional resultante de um processo de transesterificação é constituída por duas fases, a glicerina e o biodiesel. Devido à agitação intensa a que a mistura é sujeita durante a reacção, o glicerol encontra-se disperso na mistura, sob a forma de pequenas gotas. O facto dos dois produtos da reacção não serem miscíveis e de possuírem densidades consideravelmente diferentes, permite que sejam separados por técnicas simples de separação de gravidade, como a decantação e/ou a centrifugação, sem comprometer a pureza dos produtos obtidos. A eficiência dessa separação irá depender da tecnologia empregada nessa etapa e da eficiência do processo anterior, a transesterificação. Por vezes, é necessário deixar a mistura em repouso durante várias horas até que se formem duas fases com limites bem definidos e muitas vezes a separação é incompleta. Com o intuito de diminuir o tempo de repouso, pode reduzir-se a intensidade de agitação após a reacção começar a ocorrer ou proceder à neutralização da mistura antes da separação de fases, porque um pH próximo de 7 torna a separação das fases mais rápida (Gerpen *et al.*, 2004).

A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, de pelo menos 1,05 g/cm³, embebida de excessos de álcool, de água e de impurezas associadas à MP (Parente, 2003). A fase menos densa é formada por uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, consoante a natureza do álcool usado (Figura 27), aproximadamente 0,88 g/cm³ (Lima, 2004). Estas densidades são variáveis, dependendo da MP que lhes deu origem e do grau de contaminação que apresentam, sobretudo por metanol, catalisador e sabão (Gerpen *et al.*, 2004).

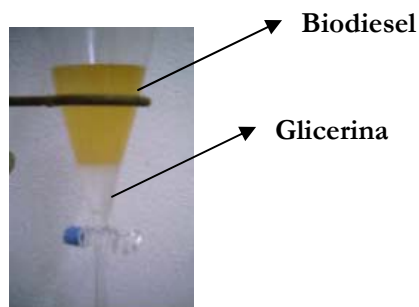


Figura 27. Decantação dos produtos da reacção de transesterificação, o biodiesel (A) e a glicerina (B) (Felizardo, 2003).

A reacção de transesterificação decorre na presença de excesso de álcool, assim, na fase menos densa existe também o álcool excedente. Se esta quantidade de álcool for muito elevada, pode reduzir a taxa de separação, visto que conduz a um aumento de solubilidade do biodiesel na glicerina, e vice-versa, dificultando o processo de separação (Gerpen *et al.*, 2004). É ainda de referir que a presença de quantidades elevadas de mono, di e triglicerídeos pode levar à formação de uma emulsão entre o biodiesel e a glicerina, o que para além de dificultar o processo de separação, constitui uma perda de produto (Gerpen *et al.*, 2004).

O mecanismo usado na separação de ambas as fases deve permitir a remoção dos ésteres e glicerina, de forma a assegurar a obtenção de um produto com elevada pureza.

III.6.5 RECUPERAÇÃO DO ÁLCOOL

A fase mais densa, constituída por água, álcool e glicerina, é submetida a um processo de evaporação, cujos vapores resultantes são, de seguida, liquefeitos num condensador. Do mesmo modo, o álcool é recuperado da fase menos densa da mistura de ésteres. Após a recuperação do álcool, este ainda contém quantidades significativas de água, tendo que ser sujeito a uma segunda destilação (Parente, 2003).

A desidratação do metanol por destilação é um processo simples e fácil de concretizar visto que a volatilidade relativa dos constituintes da mistura é muito elevada e, para além disso, o metanol não dispõe de afinidade com água, facilitando assim o processo de separação. Por sua vez, a desidratação do etanol revela-se mais complexa, dado que é um reagente que tem afinidade com a água e não apresenta uma volatilidade relativa tão acentuada quanto o metanol (Lima, 2004).

III.6.6 PURIFICAÇÃO DOS ÉSTERES

Uma reacção química, como a reacção de transesterificação, dificilmente é completa e, por isso, os produtos obtidos apresentarão na sua composição resíduos de reagentes e produtos intermediários, se existentes. Deste modo, o biodiesel deverá apresentar inúmeros contaminantes, designadamente triglicerídeos e metanol (reagentes), catalisador, mono e diglicerídeos (produtos intermediários), sabão (produto de reacções colaterais), glicerol (subproduto), entre outros (Felizardo, 2003). Tendo em conta que essas impurezas podem ser prejudiciais ao funcionamento dos motores, os ésteres deverão ser submetidos a um processo de purificação de forma a permitir a remoção de contaminantes (Lima, 2004). Além disso, e de modo a cumprir-se a legislação (a Norma Europeia prEN 14214), os ésteres metílicos devem apresentar, no mínimo, 96,5% em massa da composição do biodiesel.

O processo frequentemente utilizado na purificação do biodiesel é a lavagem húmida. A **lavagem húmida** tem como princípio a adição de água ao biodiesel, na qual se dissolverão sabões, resíduos polares, como a glicerina e o metanol, sais e outros agentes contaminantes (Knothe *et al.*, 2005). A adição de água pode ou não ser acompanhada de agitação, devendo esta ser gradual. A água de lavagem é depois decantada. Num processo laboratorial, este passo deverá ser repetido, cerca de três lavagens consecutivas, até que a água recolhida possua um aspecto límpido (Figura 28).

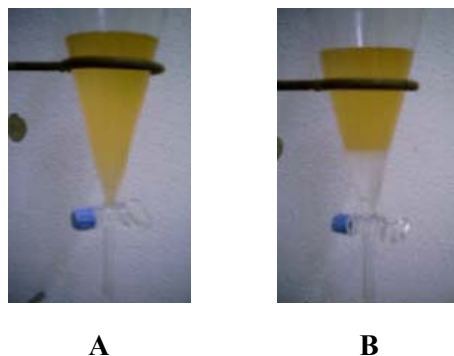


Figura 28. Lavagem do biodiesel antes (A) e depois (B) da decantação (Felizardo, 2003).

A utilização de água morna (50 a 60°C) impede a precipitação de ésteres saturados de ácidos gordos e, em simultâneo, com uma agitação suave, atrasa a formação de emulsões (Gerpen *et al.*, 2004). De modo a promover a neutralização do biodiesel, a segunda lavagem pode ser realizada substituindo a água por uma solução ácida de ácido clorídrico ou, por exemplo, de ácido fosfórico. O ácido reage com os vestígios de catalisador formando um sal que é facilmente removido da fase de biodiesel por ser solúvel em água (Felizardo, 2003 e Zang *et al.*, 2003).

Existem também referências bibliográficas que sugerem a realização desta etapa de neutralização antes do processo de lavagem, visto que assim se reduziria a quantidade de água necessária e se minimizava o potencial para a formação de emulsões pela adição da água de lavagem (Knothe *et al.*, 2005). O processo de lavagem está representado na Figura 29.

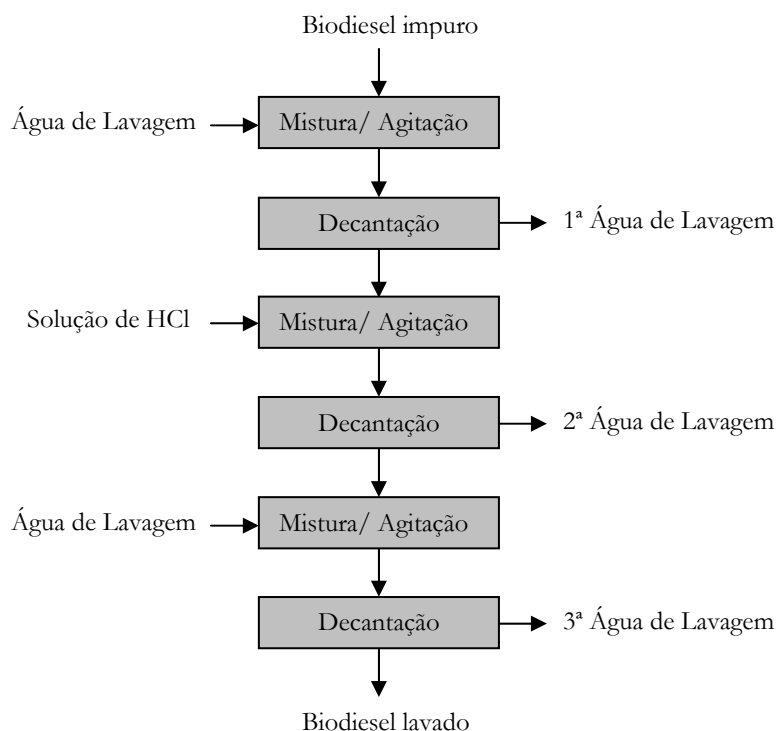


Figura 29. Representação do processo de lavagem (Felizardo, 2003).

Há várias técnicas de lavagem húmida utilizadas por produtores domésticos de biodiesel: “mix washing”, “mist washing” e “bubble washing”. Estes métodos diferem essencialmente no método de adição da água ao biodiesel e, consequentemente, na forma como a eliminação dos contaminantes é promovida.

O método “*mix washing*” baseia-se na lavagem do biodiesel recorrendo à agitação mecânica. Assim, o biodiesel é directamente adicionado à água e a mistura é agitada recorrendo a um agitador (Hill, 2008a). Esta agitação permite que os contaminantes se dissolvam na água, sendo depois eliminados por decantação. Este método é o mais simples, contudo, devido à intensidade da agitação aumenta a probabilidade da formação de emulsões.

O método “*mist washing*” consiste em pulverizar o biodiesel com água, que devido à sua maior densidade, tende a deslocar-se por gravidade através do biodiesel. Este procedimento não exige agitação, o que minimiza a formação de emulsões e consequentemente facilita a decantação da água de lavagem. As desvantagens deste método consistem no facto de necessitar de uma maior quantidade de água para as lavagens e no facto de ser muito moroso (Hill, 2008b).

O método “*bubble washing*” baseia-se na promoção da agitação da lavagem recorrendo a pequenas bolhas de ar. Para tal, adiciona-se água de lavagem ao biodiesel e, após a sua deposição no fundo do tanque de lavagem, procede-se ao seu arejamento de modo a que as bolhas de ar, ao emergir, estejam envoltas por uma película de água que lava o biodiesel. Ao alcançar a superfície, as bolhas de ar dissipam-se libertando a água e as substâncias nela dissolvidas que voltam a emergir, devido à sua menor densidade, permitindo uma nova lavagem. A maior vantagem deste método corresponde ao facto de existirem duas lavagens consecutivas, uma durante a ascensão e outra durante a descida da água. No entanto, este método tem a desvantagem de acelerar a degradação do biodiesel, uma vez que o arejamento promove a sua oxidação pelo maior contacto com oxigénio (Hill, 2008c).

Tal como já foi referido, a Norma Europeia prEN 14214 estabelece 500 mg/kg como limite máximo para a quantidade de água e sedimentos do biodiesel. Como tal, uma vez que a lavagem húmida implica a adição de água ao biodiesel é necessário que exista uma fase de secagem que suceda a lavagem. A secagem pode realizar-se por aquecimento do biodiesel a vácuo ou por adição de um agente secante.

Na **secagem por aquecimento**, o biodiesel após a lavagem é aquecido, lentamente e com agitação, até à temperatura de 60°C, durante o tempo necessário à evaporação de toda a água. A secagem por aquecimento pode também ser realizada a vácuo, em que uma unidade de destilação é sujeita a pressões reduzidas, de modo a que a água evapore a temperaturas muito mais baixas. Neste processo deve ter-se o cuidado de evitar o escurecimento do biocombustível, uma vez que esta alteração de cor reflecte a ocorrência de polimerização e oxidação dos ésteres metílicos (Felizardo, 2003).

A **secagem por adição de um agente secante** é um método idêntico ao utilizado para a remoção de água no pré-tratamento da MP. Como tal, consiste em adicionar ao biodiesel sulfato de magnésio anidro ou sulfato de sódio anidro, por exemplo, que depois é removido por filtração (Felizardo, 2003).

A lavagem húmida, para além de exigir um processo de secagem, ao qual estão associados custos de operação e tempo, tem também como desvantagem o consumo de água, que se trata de um bem escasso e cujo consumo deve ser reduzido. Outra desvantagem é o efluente quimicamente contaminado, a água de lavagem, que este método origina (Bryan, 2005).

Além da lavagem húmida, existem outros processos na purificação do biodiesel, dos quais se destaca a lavagem seca. A **lavagem seca** é realizada adicionando ao biodiesel Magnesol, um silicato de magnésio sintético com características adsorventes, desenvolvido para purificar o biodiesel, sem qualquer adição de água. Posteriormente, procede-se à agitação da mistura durante um período de tempo entre cinco e dez minutos. Durante a agitação, o silicato do magnésio, com uma forte afinidade para compostos polares, adsorve resíduos de metanol, glicerina, mono e diglicerídeos, e ainda contaminantes de metais alcalinos, ácidos gordos livres e sabão. Estes materiais são posteriormente removidos do processo por filtração, que deve ser realizada a vácuo, utilizando filtros com porosidade de 1 micron.

É de referir que o Magnesol só deve ser utilizado depois do processo de separação da glicerina. Sendo um composto polar, a glicerina, seria adsorvida pelo silicato de magnésio, comprometendo o processo quer por reduzir a sua eficiência, quer por exigir uma maior quantidade de adsorvente.

O uso deste método em detrimento da lavagem húmida tem como vantagem o facto de evitar a formação de emulsões e todos problemas a elas associados, para além de permitir obter um produto de maior qualidade e mais estável à oxidação, e de não implicar a utilização de água. Sobretudo para as entidades produtoras de biodiesel à escala industrial é importante encontrar medidas que tornem o processo de produção de biodiesel o mais económico possível. Deste modo, procura-se encontrar um mercado para a massa residual resultante do processo de filtração, de modo a traduzir-se noutra vantagem da lavagem seca.

Porém, este método não tem só vantagens. O Magnesol é caro e, apesar do método não necessitar de recorrer a água, origina um resíduo que tem de sofrer tratamento e/ou valorização, para que o processo seja ambientalmente correcto (Bryan, 2005).

Após a purificação dos ésteres resulta finalmente o biodiesel, o qual deverá ter as suas características enquadradas nas especificações das normas técnicas estabelecidas para o biodiesel como combustível para uso em motores do ciclo diesel (Oliveira, 2004). Independentemente do processo utilizado, após a lavagem, o biodiesel deve apresentar um pH próximo de 7 e não deve possuir resíduos de metanol, de glicerina e de NaOH.

O biodiesel obtido a partir do processo de transesterificação apresenta propriedades semelhantes às propriedades do gasóleo, tal como se verifica na Tabela 24.

Tabela 24. Características do gásóleo e do biodiesel de óleo alimentar usado (Neto, 2003).

Características	Gasóleo	Biodiesel
Densidade a 15°C (kg/m ³)	0,849	0,888
Ponto inicial de destilação (°C)	189	307
10%	220	319
20%	234	328
50%	263	333
70%	286	335
80%	299	337
90%	317	340
Ponto final de destilação (°C)	349	342
Aromáticos (% v/v)	31,5	ND
Carbono (%)	86,0	77,4
Hidrogénio (%)	13,4	12,0
Oxigénio (%)	0,0	11,2
Enxofre (%)	0,3	0,03
Índice de cetano	46,2	50,8
Valor calórico (MJ/kg)	42,30	37,50

Legenda: ND – não definido

III.6.6.1 GLICERINA – SUBPRODUTO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Uma vez que o principal subproduto da reacção de transesterificação é a glicerina, este sub-capítulo incluirá uma breve descrição sobre a importância e aplicações para a glicerina.

Geralmente, o termo glicerol aplica-se ao composto puro 1,2,3-propanotriol (Figura 30), enquanto que a designação de glicerina se refere aos produtos comerciais que contenham 95%, ou mais, de glicerol na sua composição (UEIC, 1992). O glicerol é líquido à temperatura ambiente (25°C), higroscópico, inodoro, viscoso e de sabor adocicado (Wikipedia, 2008a).

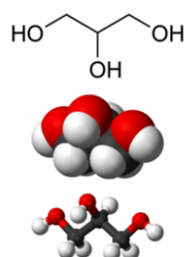


Figura 30. Molécula de glicerol (C₃H₅(OH)₃).

O glicerol encontra-se presente em todos os óleos e gorduras de origem animal e vegetal na sua forma combinada, ou seja, ligado a ácidos gordos tais como o ácido esteárico, oleico, palmítico e láurico para formar a molécula de triacilglicerol, sendo um intermediário importante no metabolismo dos seres vivos (Wikipedia, 2008a).

Até 1949 todo o glicerol era obtido a partir de glicerídeos existentes em gorduras e óleos. Actualmente, apesar da maioria do glicerol continuar a provir de glicerídeos (cerca de 70% nos EUA); há já uma boa parte oriunda da fabricação de propileno e de açúcar. Com a descoberta destas novas vias de produção de glicerol, a produção de glicerina sintética aumentou, atingindo um máximo (60% da produção) em 1965 (Kirk, 2008). O mercado de volumes e preços oscilou muito na última década, devido ao aumento significativo da oferta face à procura, originando quedas no preço da glicerina na ordem dos 50%, nos anos 90 (NBB, 2008). Depois de fortes oscilações naquela década, o mercado para a glicerina voltou a crescer. Em 2000, a produção mundial de glicerol foi de 800 mil toneladas, sendo que 10% disto foram oriundos de indústrias responsáveis pela produção de Biodiesel (Europa e EUA) (Kirk, 2008).

III.6.6.2 PURIFICAÇÃO E ARMAZENAMENTO DA GLICERINA

A glicerina pode ser obtida como subproduto da reacção de transesterificação e pode ser usada para a produção de sabão, biocombustíveis, ácidos gordos, álcoois de ácidos gordos, entre outros.

A glicerina produzida na reacção de transesterificação encontra-se contaminada principalmente por mono e diglicerídeos, sabão, metanol, água e catalisador. Contudo, pode ser comercializada, bastando para tal passar por uma neutralização ácida. Se não existir escoamento para a glicerina tal qual ela é recuperada do processo de produção de biodiesel, ou se não for economicamente atractiva a sua venda, pode ser necessário proceder à sua purificação, pois a glicerina purificada apresenta uma maior aceitação por parte das entidades comerciais (NBB, 2008). O processo de purificação da glicerina envolve a recuperação dos sais presentes nesta para posterior utilização como fertilizantes, e a recuperação do álcool e da água por evaporação, de forma a produzir uma glicerina com 80 a 88% de glicerol (NBB, 2008 e Kirk, 2008).

Em seguida, a glicerina pode ser sujeita a uma nova etapa, a refinação, de modo a que sejam cumpridas as rígidas especificações impostas para a sua utilização em alimentos, embalagens de alimentos, produtos farmacêuticos ou na cosmética. A refinação da glicerina é geralmente realizada através de uma destilação a vácuo, seguida por um tratamento em carvão activado (Felizardo, 2003). A aplicação deste método permite obter dois produtos: o primeiro, denominado comercialmente de glicerina destilada, apresenta-se límpido e transparente; o segundo, denominado por glicerina residual, apresenta na sua composição cerca de 10 a 15% de massa de glicerina bruta, que ainda apresenta características relevantes para possíveis aplicações, como a sua queima para a produção de energia.

No entanto, em alguns casos é possível alcançar o grau de pureza suficiente através da utilização de resinas de permuta iônica (resinas catiónicas e aniónicas), com menor consumo de energia e com maior simplicidade de operação (NBB, 2008).

O método de permuta iônica consiste na passagem de uma substância pré-filtrada por sucessivos leitos de resina. As unidades de permuta iônica funcionam com eficiência para soluções diluídas que apresentem 20 a 40% de glicerina na sua composição. Com a passagem deste produto através do leito de resinas, é possível eliminar os ácidos gordos livres, a cor, o odor e outras impurezas minerais existentes. Posteriormente, a solução purificada de glicerina passa por uma evaporação, de modo a permitir a obtenção de uma glicerina com uma pureza superior a 99%. Por fim, a glicerina sofre uma descoloração final, pela passagem através de carvão activado, sucedida por uma filtração. Este produto final apresenta qualidade para ser utilizado na indústria farmacêutica (Silva, 2001). O grau de purificação da glicerina depende da sua aplicação e dos requisitos estabelecidos, nomeadamente, a quantidade de glicerol que deve conter na sua composição.

A glicerina pode ser comercializada na sua forma bruta (glicerina natural), com ou sem purificação, existindo dois tipos no mercado: um que impõe uma especificação de 80% de glicerol, enquanto o outro especifica 88 a 91%. No que se refere à glicerina purificada, esta é classificada em glicerina técnica (99,5% de glicerol) ou em farmacêutica (86% ou 99,5% de glicerol) (Felizardo, 2003).

Embora o glicerol e as soluções de glicerol sejam inertes a muitos tipos de materiais que podem ser usados para o seu armazenamento, é necessário ter cuidados especiais nas operações que envolvem o seu refino. A presença de hidróxido de sódio (soda cáustica) residual da reacção de produção do sabão (geralmente pela saponificação), pode conferir à glicerina crua uma certa basicidade. Também podem ser encontrados vestígios de ácidos gordos, oriundos da hidrólise das gorduras durante o seu processo de formação e separação, que ocasionam problemas relacionados à corrosão nos tanques utilizados para o seu armazenamento. Sendo assim, é necessário que os condensadores utilizados sejam galvanizados e os concentradores finais do processo de desionização e equipamentos de purificação sejam feitos de aço de baixo peso ou de alumínio. O glicerol pode reagir com o ferro ou compostos ferrosos para formar complexos fortemente coloridos, reforçando a necessidade de se utilizar materiais adequados para a produção de glicerina com alto grau de pureza.

A higroscopicidade do glicerol é algo que se deve ter em conta na construção de tanques de armazenamento, pois esta propriedade permite-lhe absorver a humidade da atmosfera. Para impedir que isso ocorra, os tanques devem ser fechados com a presença de um agente dessecante. Como alternativa, o tanque pode ser armazenado sob pressão positiva, utilizando um gás inerte e seco.

Porém, é necessário algum cuidado com este composto, pois pode apresentar risco de explosão em contacto com alguns agentes oxidantes, tais como: trióxido de cromo, clorato de potássio e permanganato de potássio.

III.6.6.3 APLICAÇÕES DA GLICERINA

Devido às propriedades físicas e químicas da glicerina, como o facto de ser não tóxica, incolor, inodora e de se apresentar como solvente de muitos compostos orgânicos e inorgânicos, apresenta uma vasta possibilidade de aplicações e torna-se bastante atractiva em termos industriais.

Assim, a glicerina é largamente utilizada na indústria farmacêutica, cosmética, alimentar, entre outras. O glicerol é actualmente um dos ingredientes mais utilizados na indústria farmacêutica na composição de cápsulas, supositórios (Figura 31), anestésicos, xaropes e emolientes para cremes e pomadas, antibióticos e anti-sépticos (NBB, 2008).



Figura 31. Supositórios feitos de glicerina.

O glicerol é largamente usado na indústria cosmética para a produção de sabonetes, cremes dentais para conferir brilho e suavidade, e cremes hidratantes, maquilhagem, desodorizantes, amaciadores e loções que mantêm a maciez, o brilho, suavidade e humidade da pele.

A nível alimentar, o glicerol é reconhecido como seguro para o consumo humano desde 1959, podendo ser utilizado em diversos produtos alimentícios para os mais diversos propósitos. Vários estudos mostraram que uma grande quantidade de glicerol (sintético ou natural) pode ser administrada sem aparecimento de qualquer efeito adverso à saúde, uma vez que quando presente em alimentos, ele é facilmente digerido como se fosse um hidrato de carbono. Para se ter uma ideia, uma colher de chá de glicerol tem aproximadamente 27 kcal e tem um poder adoçante equivalente a 60% da sacarose (açúcar de cana). Como aditivo alimentar, ele é reconhecido como E422, pertencendo à classe dos espessantes, estabilizadores, gelificantes e emulsionantes, sendo usado para conservar bebidas e alimentos (Wikipedia, 2008a).

Todas estas aplicações utilizam hoje principalmente sorbitol. É possível que o glicerol venha a tomar parte dos mercados de sorbitol, se os preços caírem nos próximos anos em função da superprodução, com o biodiesel. Se o glicerol tiver um grande crescimento de oferta com redução de preços em função da produção de biodiesel, e grande parte do mercado de sorbitol for substituído por glicerol nas aplicações de drogas, cosméticos e outros, teríamos uma nova procura de glicerol estimada em 300 mil toneladas por ano (NBB, 2008).

Outro mercado muito importante, e exclusivo, que provavelmente se vai desenvolver com a maior oferta de glicerol, é a aplicação deste para a síntese de moléculas de alto valor agregado, como o propanodiol, a partir de fermentação do glicerol para uso em plásticos. Esta poderá ser a MP do futuro para fermentações de 1,3 propanodiol e dihidroxiacetona, contudo, não é solução a curto prazo (NBB, 2008).

A glicerina é triálcool e pode ser transformada em etanol via processos químicos, porém, o custo dessa transformação ainda está em análise, de modo a aferir a sua viabilidade (Bouças, 2007).

Relativamente a outras possíveis aplicações do glicerol, referem-se como exemplos a produção de tabaco (a fim de tornar as fibras mais resistentes e evitar quebras, e é empregado na composição dos filtros de cigarros e como veículo de aromas); na indústria têxtil para amaciar e aumentar a flexibilidade das fibras; na indústria de papel, na fabricação de alguns papéis especiais que necessitam de alguns agentes plastificantes para conferir-lhes maleabilidade e tenacidade; utilizado como lubrificantes em máquinas processadoras de alimentos, em misturas anti-congelantes, na fabricação de tintas, vernizes e resinas, na produção de ésteres, poliglicerois, clorohidrinas e para preservar bactérias a temperaturas baixas.

Actualmente, e de acordo com o levantamento da Associação Brasileira da Indústria Química, as principais aplicações dadas à glicerina são as apresentadas na (Figura 32) (NBB, 2008).

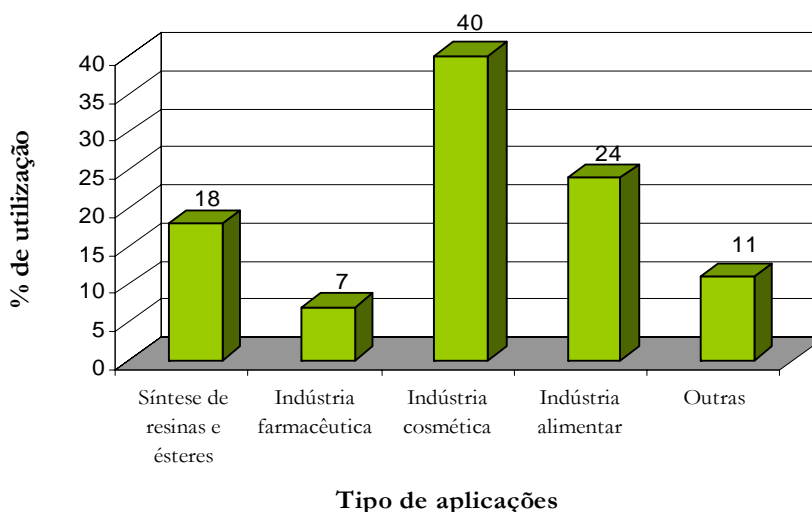


Figura 32. Principais utilizações da glicerina.

De acordo com a Figura 32, é possível observar-se que o principal uso do glicerol é a indústria cosmética com cerca de 40% das aplicações, seguida da indústria alimentar (24%), verificando-se que a indústria farmacêutica é a responsável por um menor consumo global deste subproduto. A necessidade de glicerol cresce mais nos mercados de uso pessoal e higiene dental, e alimentos, onde o produto tem maior pureza e valor, correspondendo a 64% do total. Em alimentos, a necessidade de glicerina e derivados cresce em 4% ao ano (NBB, 2008).

Tendo como exemplo o Programa Nacional B2 (mistura obrigatória de 2% do biodiesel no óleo diesel) do Brasil, em 2008, que com a sua entrada em vigor, visa produzir, no mínimo, 800 milhões de litros do biocombustível. Como para cada litro de biodiesel da transesterificação são produzidos 100 mililitros de glicerina, ou para cada metro cúbico (mil litros) de biodiesel, produzem-se 100 toneladas de glicerina; significa que serão produzidas cerca de 80.000 toneladas/ano de glicerina a partir de 2008. Então, o aspecto ecológico desta iniciativa pode ser prejudicado se não se encontrar um destino apropriado para a excessiva produção. Não há legislação específica sobre a forma de rejeição da glicerina, mas, de um modo geral, as duas formas possíveis, nos rios ou a sua queima, geram problemas ambientais. A deposição de glicerina nos rios provoca um consumo excessivo de oxigénio, podendo matar a fauna e a flora aquática, e na queima há a libertação para a atmosfera de substâncias com carácter cancerígeno (Bouças, 2007).

Assim, como há uma crescente oferta de glicerol, tornou-se necessário encontrar-lhe novas utilizações, de modo a que a sua comercialização seja rentável. Além das utilizações existentes, estão a ser desenvolvidos estudos para encontrar novas aplicações e mercados para a glicerina, que tornariam ainda mais interessante a produção de biodiesel por transesterificação (Felizardo, 2003). Alguns pesquisadores estão focados em processos químicos tradicionais, descobrindo um meio de catalisar reacções que quebram a glicerina noutros produtos químicos; outros estão focados na conversão biológica. Deve ter-se cuidado, juntamente com o desenvolvimento de outros usos, em não empregar nos estudos de custos, os créditos para glicerina com base nos valores de mercado de hoje.

Para se tomar consciência da realidade das empresas que laboram neste sector, citam-se de seguida alguns exemplos. Segundo Arrigo Miotto, gerente de vendas do Grupo Braido (apto a produzir 1,2 mil toneladas por ano de biodiesel), a produção já é maior que a procura e dependendo do preço e da qualidade, o mais provável é que as indústrias deixem de fabricar glicerina. Neste sentido, a empresa Fontana S.A (com capacidade para 6 mil toneladas/ano e detém as linhas de higiene pessoal Turma da Mónica, Iara e Font) deixou de produzir glicerina pois, segundo o director Ricardo Fontana, “os preços caíram 48% desde 2005 e não compensa mais extrair a glicerina, sendo preferível comprar de outros produtores e fazer o seu refino” (Bouças, 2007).

A Brasil Ecodiesel, que tem capacidade para produzir 800 milhões de litros de biodiesel por ano e que espera produzir 300 milhões em 2007, tem vendido a glicerina que produz (em torno de 30 mil toneladas) no mercado interno. De acordo com Francisco Ourique, director comercial, a empresa está a estudar fazer investimentos numa destilaria para obter diferentes graus de pureza da glicerina, com vista à exportação (Bouças, 2007).

A Petrobras, que concluiu em 2007 a construção de três centrais com capacidade para produzir 171 milhões de litros de biodiesel por ano e 17 mil toneladas de glicerina, desenvolve pesquisas para definir possíveis usos alternativos para o subproduto. "Uma das possibilidades em avaliação consiste em transformar essa glicerina em combustível. Outra será queimá-la, para gerar energia térmica", afirma Mozart Schmitt de Queiroz, gerente de desenvolvimento energético da Petrobras. Outra empresa que queima a glicerina para obter dela algum rendimento, como produzir energia térmica, é a Granol, que segundo Diego Ferrés, sócio e director, "A rentabilidade não estava a compensar" (Bouças, 2007).

Se o biodiesel ganhar a atenção dada às tecnologias de vanguarda, uma coisa é certa, ele certamente estará em constante desenvolvimento.

III.7 SISTEMAS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O biodiesel pode substituir o diesel em todas as suas aplicações, pelo que o seu mercado é praticamente infinito, tendo em conta que este é o combustível mais consumido no mundo todo. Assim, o mercado consumidor de biodiesel pode dividir-se em três grupos, para consumo próprio, mercado interno e mercado para exportação, que serão atendidos por três grupos de unidades de produção de biodiesel, pequena, média ou grande, que variam consoante a capacidade produtiva e a complexidade de operação (Figura 33) (Cote, 2008).

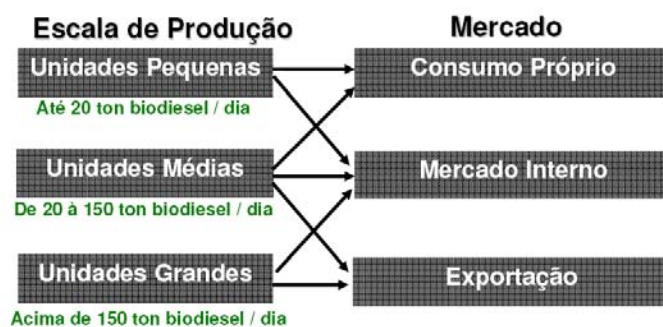


Figura 33. Escala de produção de biodiesel e mercado ao qual se destina (Cote, 2008).

As pequenas e as grandes unidades são muitas vezes designadas por unidades domésticas e industriais, respectivamente.

As indústrias que comercializam equipamentos para a produção de biodiesel quer para unidades domésticas, médias ou para industriais, dispõem de diversos tipos de unidades que diferem na capacidade de processamento, no tipo de componentes do sistema, no investimento inicial que se pretende fazer, entre outros aspectos. Os aspectos a ter em conta dependem das condições pretendidas, nomeadamente relacionadas com o grau de pureza do biodiesel produzido, o tempo de reacção, a recuperação ou não do álcool, a recuperação e purificação da glicerina, entre outros. Para melhor compreensão e constatação da diversidade de processadores, com características distintas, existentes no mercado, serão dados alguns exemplos de unidades domésticas e industriais.

III.7.1 UNIDADES DOMÉSTICAS

As unidades domésticas têm como objectivo atender às necessidades dos pequenos produtores, possuindo capacidades até cerca de 2.000 L/dia. Deste modo devem ser simples e económicas, mesmo que isso implique um rendimento ligeiramente menor. Apesar da recuperação do álcool e da glicerina se revelar viável neste tipo de unidades, raramente é implementada, pois os equipamentos utilizados nestes processos aumentam consideravelmente os custos iniciais, de tal forma que algumas unidades poderiam custar o dobro. Portanto, antes de se optar por uma unidade de pequena capacidade deve realizar-se uma análise dos custos de produção, dado que a quantidade de glicerina produzida é relativamente pequena, pelo que os equipamentos necessários à sua recuperação e destilação permanecem, grande parte do tempo, ociosos (Petrobio, 2006).

As pequenas unidades são montadas apenas para a produção de biodiesel para consumo próprio, pois essas unidades apresentam um custo de produção de biodiesel mais alto (devido ao impacto do custo fixo nessa produção que para grandes produções é pouco significativo) e também porque o lucro no mercado de combustíveis é baixo, tornando-as pouco atractivas para a comercialização, mas extremamente interessante para consumo próprio (Cote, 2008).

A Figura 34 apresenta-se uma das possíveis unidades domésticas de produção de biodiesel.

**Legenda:**

- 1) Suporte metálico
- 2) Tanque de reacção
- 3) Bomba eléctrica
- 4) Paine de controlo da bomba
- 5) Válvulas
- 6) Reservatórios
- 7) Suporte para os reservatórios
- 8) Agulheta para abastecimento
- 9) Tubagem de transporte do biodiesel até à agulheta
- 10) Unidade de filtração

Figura 34. Unidade doméstica de produção de biodiesel.

Por cada operação, este processador tem capacidade de produzir aproximadamente 380 L de biodiesel. O tempo de reacção é de 1 hora e 30 minutos, contudo, o processo de lavagem de biodiesel (lavagem húmida pelo método “mist washing”) pode durar entre 10 a 20 horas. Quanto aos materiais que constituem o sistema, o tanque de reacção é de polietileno de média densidade, o suporte metálico é feito em aço soldado e as tubagens são essencialmente de PVC. Relativamente às suas dimensões, o processador apresenta 0,91 m de largura, 1,83 m de altura e pesa aproximadamente 90 kg.

III.7.2 UNIDADES MÉDIAS

Existem condições no mercado para atender a todas as faixas de produção de biodiesel, desde o menor produtor (pequenas unidades) até aquele que pretende ser líder no mercado de exportação de biodiesel (grandes unidades). Neste contexto, e numa fase intermédia, existem também as unidades médias, que para o mercado de combustíveis ainda são pequenas, mas para a realidade do biodiesel são atractivas e são a maioria do sector industrial. Estas unidades poderão ter parte da sua produção para consumo próprio e outra parte para a comercialização, sendo o seu grande foco, o mercado interno (Cote, 2008).

III.7.3 UNIDADES INDUSTRIAIS

Para o mercado de exportação são necessárias grandes unidades de produção, facilitando assim o transporte marítimo desse combustível, que exige grandes volumes para ser competitivo. Deste modo, nas unidades industriais de produção de biodiesel, ao contrário das domésticas, privilegia-se a eficiência do equipamento, sendo utilizados equipamentos sofisticados e de última geração, como centrífugas, secadores e sistemas contínuos de recuperação de álcool e de purificação do biodiesel e da glicerina. O objectivo é obter o maior rendimento possível (quase 100%) (Petrobio, 2006).

As centrífugas permitem uma separação rápida de dois líquidos com densidades diferentes, nomeadamente dos produtos da reacção (separação da glicerina do biodiesel) e nas etapas de lavagem (separação do biodiesel da água). Alternativa a essa centrífuga é o processo de separação por decantação, que além de demorar horas para apresentar uma separação eficiente, ainda resulta em aproximadamente 5% de perda de eficiência no processo por uma separação mal feita, mesmo que a decantação seja por dias (Cote, 2008).

Com a centrífuga, o processo é muito eficiente, contribuindo para um aumento do grau de pureza do biodiesel recolhido. Porém, a utilização dessa tecnologia para a produção de biodiesel permite apenas grandes unidades de produção, sendo o mínimo possível de ser produzido em unidades contínuas de 700 L/h de biodiesel. Porém, também existem tecnologias mistas, consideradas tecnologias semi-contínuas. Com esta opção, se se optar por um mínimo de tecnologia numa produção pequena, poderá obter-se vantagens no uso da centrífuga na etapa mais crítica e lenta do processo, a separação biodiesel/glicerina. Assim, com essa tecnologia mista, pode obter-se com eficiência e qualidade uma produção de 210 L/h (ou 5.000 L/dia). Para os produtores que pretendem uma produção ainda menor, visando somente o consumo próprio, estes podem optar por equipamentos para a produção de biodiesel por batelada, tecnologia inferior, que apresenta algumas perdas de rendimento no processo, mas que pode ser extremamente interessante financeiramente para propriedades rurais ou empresas de transporte (Cote, 2008).

A recuperação do álcool utilizado em excesso é efectuada em unidades contínuas de destilação para a remoção de resíduos de água do biodiesel. Por sua vez, os secadores são usados para promover a recuperação do álcool usado em excesso e também para a remoção de resíduos de água existentes no biodiesel. Estes aparelhos proporcionam uma perda mínima de biodiesel na etapa de purificação e a obtenção de um biodiesel de alta qualidade. Devido às dimensões destes sistemas, o custo acrescentado pelas unidades de recuperação de álcool e de purificação da glicerina não representam um valor significativo no preço final da unidade, mas assumem especial relevância ao nível dos custos de produção do biodiesel. Como possuem uma grande capacidade de

produção, o investimento inicial é rapidamente compensado pela redução dos custos de operação (recuperação do álcool) e pelos ganhos resultantes da venda da glicerina. Uma outra característica destas unidades é o facto de serem automatizadas, o que permite o controlo de todo o mecanismo de produção, facilitando a operação do sistema e reduzindo os custos em recursos humanos (Petrobio, 2006).

Neste contexto, ambos os equipamentos referidos anteriormente proporcionam um aumento de produtividade, não pelo ganho de escala, mas essencialmente ao elevado rendimento de conversão do processo de transesterificação (Petrobio, 2006).

A capacidade de processamento das unidades industriais de produção de biodiesel depende da quantidade de MP disponível e da rapidez com que se pretende obter o retorno do investimento. Existem unidades cujo tamanho pode variar entre 1.200 L/dia e 24.000 L/dia de capacidade de produção.

A unidade industrial representada na Figura 35 exemplifica dois casos de entre as várias possibilidades de unidades para a produção de biodiesel. A unidade apresentada na Figura 35A é constituída por três reactores, dois com capacidade de 200 L e um com capacidade de 800 L. Este sistema consegue produzir 1.200 L/dia de biodiesel pelo processo de transesterificação metílica ou etílica a partir de óleos residuais, borras, óleos vegetais, espuma de esgoto e gordura animal. Por sua vez, a unidade apresentada na Figura 35B corresponde a um sistema formado por um reactor contínuo de 3.500 L e um tanque de mistura de metóxido de 1.000 L. A unidade produz 2.500 L de biodiesel por cada 8 horas.

**A****B**

Figura 35. Unidades industriais de produção de biodiesel com diferentes capacidades: (A) três reactores a 1.200 L/dia e (B) reactor contínuo com capacidade de 3.500 L/dia (Cote, 2008).

O sistema presente na Figura 35B apresenta algumas vantagens em termos operacionais e estruturais, nomeadamente associadas à economia de espaço, tempo de processamento muito rápido, fácil operacionalidade e montagem dado o número reduzido de válvulas, tanques e bombas.

A maior parte do processo está adaptada à purificação do biodiesel produzido, de forma a garantir um produto com um elevado grau de pureza (Cote, 2008).

No tanque de mistura ocorre a incorporação do agente catalisador com o metanol e o álcool. O tanque de mistura é adaptado a um sistema de recuperação, proporcionando a sua recirculação parcial e, por conseguinte, uma redução dos custos operacionais (Petrobio, 2006).

O tanque de mistura de metanol com 500 L de capacidade (Figura 36) possui um sistema que permite verificar se o hidróxido de potássio (agente catalisador usado) se encontra totalmente dissolvido no metanol. Deste modo, exerce-se um grande controlo sobre o mecanismo de mistura do agente catalisador e o álcool (Petrobio, 2006).



Figura 36. Tanque de mistura de metanol e hidróxido de potássio (Cote, 2008).

Duas vantagens dos sistemas de produção de biodiesel a referir é o facto de a laboração ser silenciosa e não terem nenhum tipo de efluentes (líquidos, sólidos ou gasosos). Todo o processo de laboração é em circuito fechado, de modo que não há emissões que causem risco (Piwko, 2007).

Os equipamentos são totalmente modulares, podendo a qualquer momento expandir-se a unidade para que se consiga iniciar a produção de biodiesel. Deste modo, parte-se inicialmente de um investimento mínimo e, mais tarde, adquirem-se outros módulos que conferirão maior rendimento e, consequentemente, maior rentabilidade à produção (Cote, 2008).

Por norma, os sistemas de produção de biodiesel são desenvolvidos utilizando como processo de produção a transesterificação. Deste modo, apesar da enorme diversidade de processadores disponíveis, é comum apresentarem uma constituição idêntica. Geralmente, um sistema de produção de biodiesel comum é constituído pelos seguintes elementos (Figura 37):

- 💡 Tanques de armazenamento da MP (óleo) e dos reagentes (álcool);
- 💡 Tanque de mistura (álcool + catalisador);
- 💡 Tanque de reacção;
- 💡 Tanque de lavagem do biodiesel;

- 💧 Separação da glicerina;
- 💧 Purificação do éster metílico (biodiesel) e da glicerina;
- 💧 Recuperação do álcool (metanol);
- 💧 Tanques de armazenamento de biodiesel e glicerina;
- 💧 Unidade de filtração, sistema de vácuo, condensadores, permutadores de calor, caldeira de fluido térmico, torre de arrefecimento;
- 💧 Instalações eléctricas e sistema de automatização do processo.

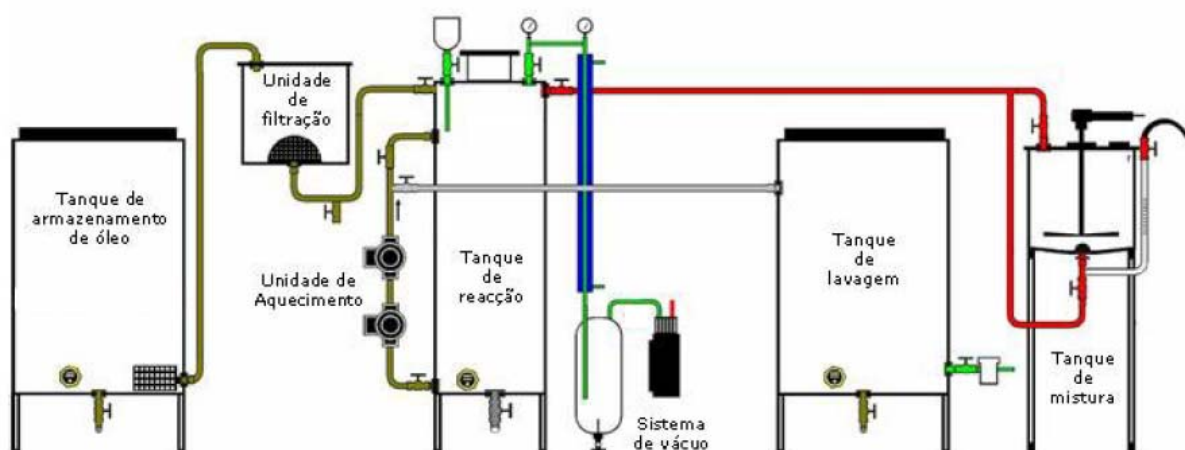


Figura 37. Representação esquemática de um exemplo de uma unidade comum de produção de biodiesel (adaptado de Neto, 2003).

O princípio de funcionamento de uma unidade como a representada na Figura 34 é relativamente simples. O óleo é armazenado no tanque de mistura e passa pela unidade de filtração antes de entrar no tanque de reacção, onde é aquecido até a temperatura de reacção. Entretanto, no tanque de mistura, o catalisador é dissolvido no álcool e a solução resultante é encaminhada para o tanque de reacção. Após o final desta, a glicerina é recolhida e o biodiesel é enviado para o tanque de lavagem. Por fim, o biodiesel é recolhido do tanque de lavagem e armazenado.

III.8 CUSTOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

A eficaz introdução dos biocombustíveis no mercado só é possível caso estes tenham uma disponibilidade generalizada e sejam competitivos, pelo que deverá ser acompanhada de medidas de promoção, incluindo isenções fiscais, ajuda financeira à indústria transformadora ou imposição de percentagens mínimas obrigatórias de incorporação (DL N.º 62/2006).

O grande obstáculo à comercialização do biodiesel é o custo associado à sua produção. Actualmente, os custos da MP, quando se trata de óleo vegetal puro, e os custos de produção fazem com que o preço de venda do biodiesel seja muito alto (Lima, 2004).

Porém, o custo de produção do biodiesel pode ser reduzido com o aumento da escala de produção, em função, da redução do preço de aquisição do metanol (ou etanol) e com a contribuição da recuperação da glicerina, um produto valioso em termos comerciais (Oliveira, 2004). Tendo em conta uma produção em média escala (cerca de 9 000 L/dia de biodiesel), os custos de produção para o biodiesel foram estimados em 0,24 € e 0,44 €, utilizando-se OAU's e óleo vegetal *in natura* como MP, respectivamente (Neto, 2003). Atendendo a cada uma das parcelas intervenientes nos custos de produção, verifica-se que para o óleo *in natura* a MP representa o maior percentual no custo. Por sua vez, o metanol (ou etanol) representa a fracção mais significativa na composição dos custos variáveis, quando são usados OAU's como MP (Figura 38).

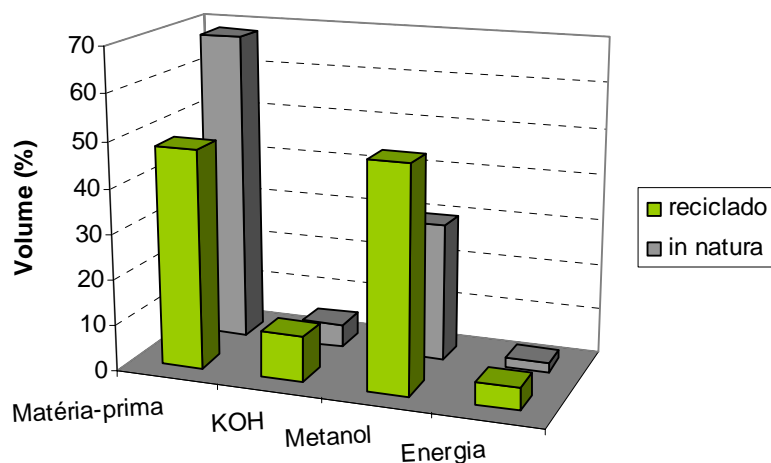


Figura 38. Composição dos custos variáveis do biodiesel produzido a partir de OAU's e de óleos vegetais *in natura* (Neto, 2003).

Para a análise económica da produção de biodiesel é importante conhecer os custos em função da respectiva matéria-prima (Tabela 25) (Lima, 2004).

Tabela 25. Custo de produção de biodiesel a partir de diferentes matérias-primas (Lima, 2004).

Matéria-prima	Custo (€/L biodiesel)
Óleo de soja	0,39
Óleo de mamona	0,66
Óleo residual	0,21
Sebo de bovino	0,27
Óleo de babaçu	0,60

De acordo com a Tabela 25, os custos de produção do biodiesel são mais baixos partindo de óleos e gorduras residuais como matéria-prima, pelo que usando esta MP a produção demonstra-se viável em termos económicos.

Ainda se consegue reduzir mais os custos do biodiesel pela comercialização da glicerina e, para além disso, tendo em conta os custos de processamento industrial das MP's pode, ainda ser posteriormente compensado pelo não pagamento das emissões de carbono, visto que o uso do biodiesel proporciona uma redução das emissões deste gás de efeito de estufa. Todavia, importa referir que o preço da comercialização das emissões de carbono varia ao longo do tempo.

Porém, além da matéria-prima usada no processo de produção de biodiesel, existem outros factores que têm que ser incluídos na análise de custos de produção do biodiesel, nomeadamente os custos de investimento a nível das plantas industriais de produção que, por sua vez, se encontram dependentes da tecnologia de produção do biodiesel. Quando se estuda a viabilidade económica da produção de biodiesel deve considerar-se o retorno do investimento para o produtor. Neste aspecto, para uma produção de biodiesel em pequena escala, o investimento é baixo e o seu retorno é relativamente lento, dado o rendimento insatisfatório da reacção e o funcionamento diário parcial da unidade, o que consequentemente se reflecte nos custos de biodiesel. Por sua vez, a aquisição de uma grande unidade de produção de biodiesel, traduz-se num investimento inicial muito superior, todavia poderá trazer um retorno financeiro a médio ou longo prazo extremamente positivo.

III.9 APLICAÇÕES DO BIODIESEL

Como já foi referido, o biodiesel pode ser usado puro (B100), em mistura com o gasóleo de petróleo numa proporção de 20 a 30% (B20-B30), numa proporção baixa como aditivo, de 5%, ou como aditivo de lubricidade a 2%. A utilização deste biocombustível não requer adaptações significativas dos motores de ignição por compressão, desde que o biodiesel esteja de acordo com as normas de qualidade da ANP (Silva, 2007).

No entanto, são necessários alguns cuidados no uso do biodiesel enquanto combustível, nomeadamente no que respeita à sua aplicação em contacto com determinados materiais, entre os quais borrachas naturais e espumas de poliuretano que são, por vezes, materiais usados nas linhas de condução do combustível à câmara de combustão. O biodiesel tem um efeito corrosivo sobre os materiais acima mencionados (Parente, 2003).

A aplicação mais abrangente do biodiesel corresponde ao seu uso em substituição do gasóleo, como combustível de veículos de motor a ciclo diesel (Figura 39). Para além disso, o biodiesel pode assumir inúmeras aplicações, como a geração de energia eléctrica ou em caldeiras industriais, uma vez que é um combustível limpo, biodegradável, não tóxico e com menor grau de risco comparado com o gasóleo. Entre as suas diversas aplicações podem enunciar-se (Zheng *et al.*, 2006):

- 💡 Uso em aquecedores, lanternas e fornos;
- 💡 Solvente de tintas e outros compostos químicos;
- 💡 Óleo de limpeza para peças e máquinas;
- 💡 Lubrificante geral;
- 💡 Alternativa ao petróleo e às suas aplicações.

O biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em qualquer motor a ciclo diesel, seja o veículo velho ou novo (automóveis ligeiros e pesados, tractores, etc.), ou estacionários (geradores de electricidade, calor, etc.) (Prossiga, 2008).



Figura 39. Veículos que usam biodiesel como combustível (Plateforme Biocarburants, 2008).

IV TRANSFORMAÇÃO ENZIMÁTICA DO ÁCIDO OLÉICO

A experiência laboratorial consistiu na esterificação enzimática do ácido oleico com metanol, e a enzima Lipase imobilizada (E.C. 3.1.1.3) Novozym 435 – lipase B de *Candida antártica* ≥ 10000 U/g comercializada pela Sigma. O uso da enzima é importante para a catálise da reacção, como já foi explicado no sub-capítulo III.6.3.2.3.

A Novozym 435 pertencente à família das lipases EC 3.1.1.3 e é um biocatalisador responsável por catalisar reacções de hidrólise de óleos em ácidos gordos livres, monoacilglicerois, diacilglicerois e glicerol. Um grande número de compostos de alta e baixa massa molecular também podem ser substrato desta enzima, tais como tioésteres, amidas, alcoois, etc. Além de hidrólise, as lipases também são capazes de catalisar reacções inversas, como esterificação, transesterificação, aminólise, etc. (Parques *et al.*, 2006).

Durante o processo de produção de éster metílico a partir de ácido oleico, liberta-se água, que poderá ter alguma influência sobre o rendimento, devido à formação de saponificados. Sendo o álcool descrito como negativo na actividade da enzima, uma vez que prejudica o rendimento da reacção; pode proteger-se a Novozym 435 com ácido gordo para que se possa aumentar a cinética da reacção e seja possível a reciclagem da enzima (Wei, 2006). Sabe-se que a lipase sofre uma desactivação na presença do metanol, assim, a taxa de actividade da enzima diminui após cada utilização como catalisador. A *Candida antartica Lipase B* (Novozym 435) tem sido descrita como indicada na utilização para para este fim, pois tem demonstrado alguma resistência ao álcool num meio rico em ácidos gordos livres e um bom desempenho na síntese (Chen *et al.*, 2008 e Hernandez-Martin, 2008).

No entanto, existem alguns obstáculos à utilização da lipase imobilizada como catalisador, destacando-se: o alto custo e a curta vida operacional causada pela exposição ao excesso de metanol (muito tóxico).

IV.1 PLANEAMENTO EXPERIMENTAL

O presente trabalho experimental foi planeado tendo em conta outros trabalhos em execução na Universidade de Aveiro, para se estudar toda a temática e ser possível ampliar e avaliar as variáveis abrangidas para a optimização da produção enzimática de éster metílico de ácido oleico (EMAO). Desta forma, neste trabalho experimental fez-se variar dois parâmetros, o volume total (ácido oleico e metanol - X1) e a velocidade de agitação (rotação - X2), recorrendo ao planeamento em estrela (Figura 40).

É importante salientar que a proporção de enzima:álcool:metanol foi mantida constante, usando-se 3% (m/m) de enzima (3g de enzima para 100g de ácido) e uma relação de 10 mol de metanol : 1 mol de ácido oleico (0,10 mol metanol para 0,01 mol ácido oleico).

Sendo o principal objectivo deste trabalho a optimização da síntese enzimática de EMAO, teve-se como objectivo a obtenção de uma superfície de resposta. Para tal, efectuou-se um planeamento experimental em estrela, formado por duas partes (as duas variáveis em estudo) (Figura 40). Este tipo de planeamento foi o escolhido pois permite avaliar melhor a superfície de resposta, sendo a resposta mais clara e sensível para as duas variáveis estudadas.

Sendo $\alpha = \sqrt[n_{fat}]{2^k}$, onde $n_{fat} = 2^k$ e $k = 2$, então, $\alpha = 1,41$

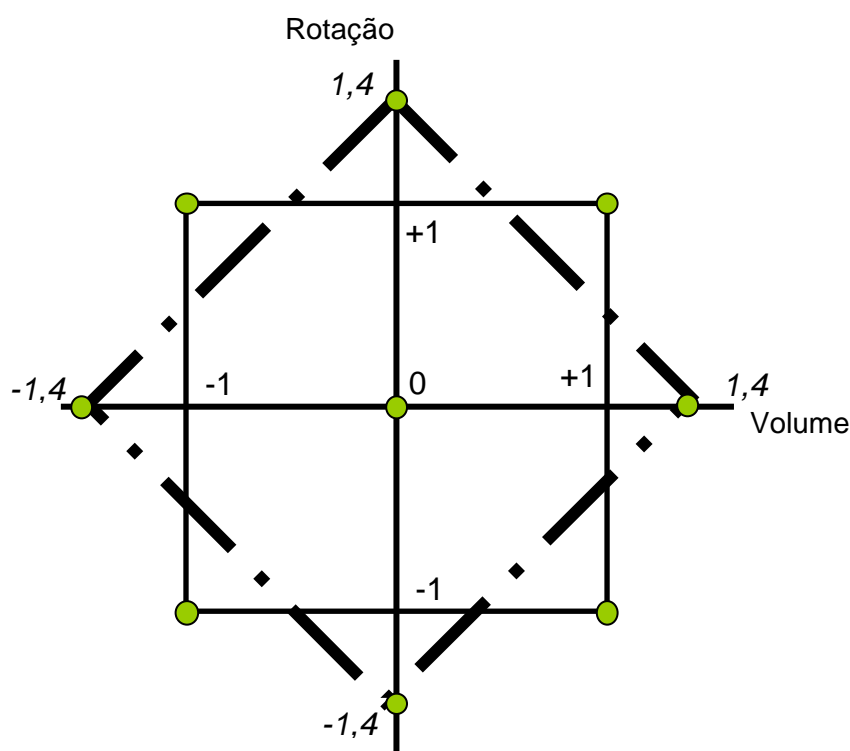


Figura 40. Planeamento experimental em estrela.

Para o planeamento experimental foi necessário definir os intervalos mínimos e máximos para os valores de rotação e de volume total. Os estudos acima referidos indicam como condições ideais o volume total a variar de 5 a 10 mL e a rotação de 50 a 200 rpm., conforme mostra a Tabela 26.

Tabela 26. Valores para o planeamento em estrela.

Coordenadas dos Pontos da Estrela		Volume total (mL)	Rotação (rpm)
X1	X2		
-1	-1	5,73	72
1	-1	9,27	72
-1	1	5,73	178
1	1	9,27	178
-1,414	0	5,00	125
1,414	0	10,00	125
0	-1,414	7,50	50
0	1,414	7,50	200
0	0	7,50	125

IV.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os reagentes necessários para a execução do presente estudo foram:

- 💧 Lipase imobilizada (E.C. 3.1.1.3) Novozym 435 – lipase B de *Candida antárctica* ≥ 10000 U/g comercializada pela SIGMA;
- 💧 Metanol (CH_3OH) $\geq 99,9\%$ (m/m) comercializado pela Fluka ($M_r = 32,04$ e $\ell = 0,791$ g/mL);
- 💧 Ácido oleico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$) a 90% comercializado pela Aldrich ($M_r = 282,47$ g/mol e $\ell = 0,891$ g/mL);
- 💧 Diclorometano (CH_2Cl_2) a 99,99% (m/m) comercializada pela Fisher Scientific;
- 💧 Octadecano ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}$) a 99% (m/m) comercializada pela SIGMA;
- 💧 Piridina anidra ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) a 99,8% (m/m) comercializada pela Aldrich;
- 💧 TMCS ($\text{C}_3\text{H}_9\text{ClSi}$) $\geq 99,0\%$ (m/m) comercializado pela Fluka;
- 💧 BSTFA ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{F}_3\text{NOSi}_2$) $\geq 98,0\%$ (m/m) comercializado pela Fluka;
- 💧 Sulfato de sódio anidro a 99,0% comercializado pela MDL.

As amostras de ácido oleico, metanol e enzima foram preparadas em balões volumétricos de 20 ml, e sujeitas a temperatura e tempo de agitação constantes, de 40°C e de 3h, respectivamente. Para tal, recorreu-se ao uso de um agitador orbital *Agitorb 200* (Figuras 41 e 42), onde se colocaram os balões volumétricos.

Todas as considerações tidas em conta no trabalho, como a temperatura e o tempo de agitação, entre outras, foram escolhidos com base em trabalhos realizados (incluindo pela Universidade de Aveiro), que indicavam aqueles valores como óptimos para os parâmetros em causa.

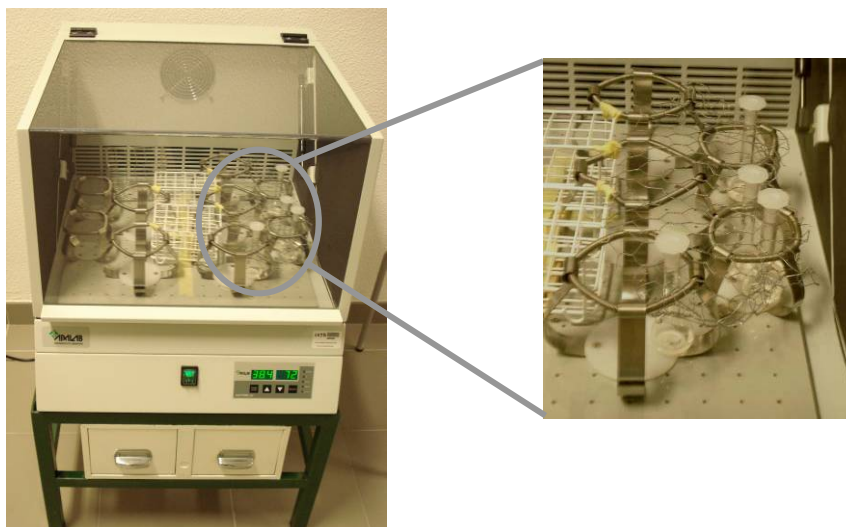


Figura 41. Agitador orbital com os balões volumétricos.



Figura 42. Pormenor das condições experimentais controladas em simultâneo.

O volume total a adicionar em cada balão volumétrico teve de ser calculado, atendendo às características dos reagentes (Tabela 27) e à relação de:

3 g enzima _____ 100 g ácido oleico
 0,10 mol metanol _____ 0,01 mol ácido oleico

Tabela 27. Características dos reagentes.

Características	Ácido oleico	Metanol
M (g/mol)	282,47	32,04
ℓ (g/mL)	0,891	0,791
% (m/m)	90,0	99,9

Procedeu-se ao cálculo do Volume de metanol e de ácido necessário para a reacção:

$$M = \frac{m}{n} \Leftrightarrow m_{\text{metanol}} = M \times n \Leftrightarrow m_{\text{metanol}} = 32,04 \times 0,10 \Leftrightarrow m_{\text{metanol}} = 3,20 \text{ g}$$

$$V = \frac{m}{\ell} \Leftrightarrow V_{\text{metanol}} = \frac{3,20}{0,791} \Leftrightarrow V_{\text{metanol}} = 4,05 \text{ cm}^3 = 4,05 \text{ mL}$$

O ácido oleico utilizado possuía uma pureza de 90%:

$$m_{\text{ácido}} = M \times n \Leftrightarrow m_{\text{ácido}} = 282,47 \times 0,01 \Leftrightarrow m_{\text{ácido}} = 2,82 \text{ g (90\%)}$$

$$m_{\text{Total}} = \frac{m_{\text{ácido}} \times 100}{90} \text{ e } m_{\text{Total}} = \ell \times V, \text{ então:}$$

$$m_{\text{ácido}} = \frac{\ell \times V \times 90}{100} \Leftrightarrow m_{\text{ácido}} = 3,14 \text{ g (100\%)}$$

$$V = \frac{m}{\ell} \Leftrightarrow V_{\text{ácido}} = \frac{3,14}{0,891} \Leftrightarrow V_{\text{ácido}} = 3,52 \text{ mL}$$

À que ter em conta que o volume total (metanol+ácido) deverá estar compreendido entre 5 e 10 mL.

$$V_{\text{ácido+metanol}} = 4,05 + 3,52 \Leftrightarrow V_{\text{ácido+metanol}} = 7,57 \text{ mL} \in [5 ; 10] \text{ mL}$$

Assim, o volume de ácido é calculado do seguinte modo:

$$V_{\text{ácido}} = V \times \frac{V_{\text{ácido}}}{V_{\text{ácido+metanol}}} \Leftrightarrow V_{\text{ácido}} = V \times \frac{3,52}{7,57} \text{ mL}$$

Inicialmente considerou-se o ácido oleico a 100% e os cálculos foram feitos nesta base, contudo, na realidade era de 90%. Assim, os dados de entrada foram influenciados, mas nada de significativo, pois ao invés de se trabalhar com 0,01 mol de ácido, trabalhou-se com 0,011 mol de ácido, e com 2,7% de enzima.

Sendo assim, aplicando os pontos de coordenadas (Figura 40) referidos aos intervalos propostos a serem estudados, obteve-se a Tabela 28.

Tabela 28. Volume, rotação e massa de enzima referentes às coordenadas do planeamento experimental.

Coordenadas dos Pontos da Estrela		Volume (mL)			Rotação (rpm)	m _{enzima} (mg)
X1	X2	V _{ácido} + V _{metanol}	V _{ácido}	V _{metanol}		
-1	-1	5,73	2,68	3,06	72	64,1
1	-1	9,27	4,33	4,94	72	103,7
-1	1	5,73	2,68	3,06	178	64,1
1	1	9,27	4,33	4,94	178	103,7
-1,414	0	5,00	2,34	2,67	125	55,9
1,414	0	10,00	4,67	5,33	125	111,8
0	-1,414	7,50	3,50	4,00	50	83,9
0	1,414	7,50	3,50	4,00	200	83,9
0	0	7,50	3,50	4,00	125	83,9

Tendo em conta os valores constantes na Tabela 28, procedeu-se à realização dos trabalhos experimentais, de acordo com o protocolo presente no Anexo 2.

No final da síntese, verificou-se uma separação de fases como se pode ver na Figura 43.

**Figura 43.** Separação do EMAO e da fase metanol/água.

Como a água é imiscível com o biodiesel e é mais densa, seria de esperar que o biodiesel se encontrasse por cima da água, contudo, tal não se verificou. A fase aquosa encontrava-se por cima do biodiesel, porque é muito rica em metanol e este tem muita afinidade com a água.

Para se proceder à análise cromatográfica da amostra, a sua derivatização (sililação) terá de ser realizada sem a presença de água. Assim, aquando da realização experimental, fez-se passar a amostra duas vezes por sulfato de sódio anidro em pipetas de Pasteur (Figuras 44 e 45). Optou-se por efectuar estas duas passagens por sulfato de sódio anidro, para garantir um teor de água mínimo.

A análise do teor de água, para controle deste parâmetro, foi efectuada com recurso à injeção da amostra no Karl Fischer 831 KF Coulometer da Methohm (Figura 46).



Figura 44. Montagem de trabalho para a passagem de biodiesel pela pipeta de Pasteur.



Figura 45. Pipeta de Pasteur com algodão hidrófilo e sulfato de sódio anidro.



Figura 46. Karl Fischer 831 KF.

No final das experiências as amostras foram colocadas em Eppendorffs (Figura 47) e no frio, para serem de fácil transporte e ser possível conservar as suas características até à análise no GC.



Figura 47. Eppendorff com biodiesel para posterior análise no GC.

Na análise das amostras por GC-FID, é necessário a derivatização da amostra por sililação, que consiste na substituição do grupo hidroxilo do ácido por um grupo sililo.

A sililação foi efectuada num banho de óleo a 70°C durante 30 minutos, após a mistura de 20 mg de amostra, 100 µl de piridina, 100 µl de N,O-Bis(trimetilsilano)trifluoro acetamida (BSTFA) e 50 µl de clorotrimetilsilano (TMCS), num tubo de ensaio fechado (Figura 48).



Figura 48. Banho de óleo a 70°C para conclusão da etapa de Sililação.

Posteriormente, fez-se a diluição da amostra para melhor análise por GC, adicionando 50 µl de diclorometano, 100 µl de uma solução padrão (112,5 mg de alcano C₁₈ em 20 ml de diclorometano) a 100 µl da amostra anteriormente sililada. Posto isto, a amostra fica pronta a injectar. O uso de um padrão de referência é de extrema importância, uma vez que permite a análise dos picos obtidos tendo por base a sua comparação.

O equipamento utilizado para a análise do biodiesel foi o Cromatógrafo Varian 3800 GC-FID (Detector de ionização de chama) (Figura 47), com uma coluna DB1-ht com 15m de comprimento, 0,32mm de diâmetro e 0,1µm de espessura do revestimento da coluna, e usa Hélio (He) como gás de arraste com um caudal de 2ml/min. A injeção foi feita em split com uma razão de 1:20. O programa de temperatura para cada injeção, iniciou-se com a coluna a 100°C, uma subida de 8°C por minuto até aos 200°C e período de espera de 5 minutos no final da corrida. A temperatura do injector é 250°C e do detector é 300°C. Injectou-se um volume de 1,0 µl de amostra sililada e diluída, usando uma seringa Hamilton adequada.



Figura 49. Equipamento de Cromatografia Gasosa.

IV.3 TRATAMENTO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Da análise com o GC-FID obtêm-se cromatogramas, de onde se extraem diversas informações, tal como os compostos existentes na amostra, e o rendimento, neste caso a conversão em ésteres da reacção. Esta conversão em ésteres permite otimizar os parâmetros de produção destes, por análise dos picos cromatográficos.

As Figuras 50 e 51 são dois exemplos de boa e má conversão em EMAO's, ou seja, em que se obtém elevado e baixo rendimento, respectivamente. Analisando a relação que existe entre as áreas dos picos correspondentes ao éster e ao ácido, é fácil ter conhecimento por simples observação directa do cromatograma, se a conversão de ésteres obtida é boa ou não.

Com base em estudos já efectuados, pela injeção do solvente, do padrão, do éster e do ácido em separado, obteve-se os tempos de retenção destes. Assim, quando se efectua a injeção da amostra de EMAO no GC-FID é possível identificar os principais picos cromatográficos (Figuras 50 e 51).

O primeiro pico que aparece no cromatograma é do solvente, seguido pelo padrão, pelo éster e pelo ácido. Os restantes picos com menor área, podem provir de reacções paralelas ou de impurezas existentes nos reagentes usados, pelo que não foram analisados.

Para este estudo, os picos que têm maior relevância e, por isso os que foram analisados, são os relativos ao éster e ao ácido oleico. Assim, os cromatogramas que têm o 3ºpico (éster) com maior área que o 4ºpico (ácido), significa que se obteve um bom rendimento.

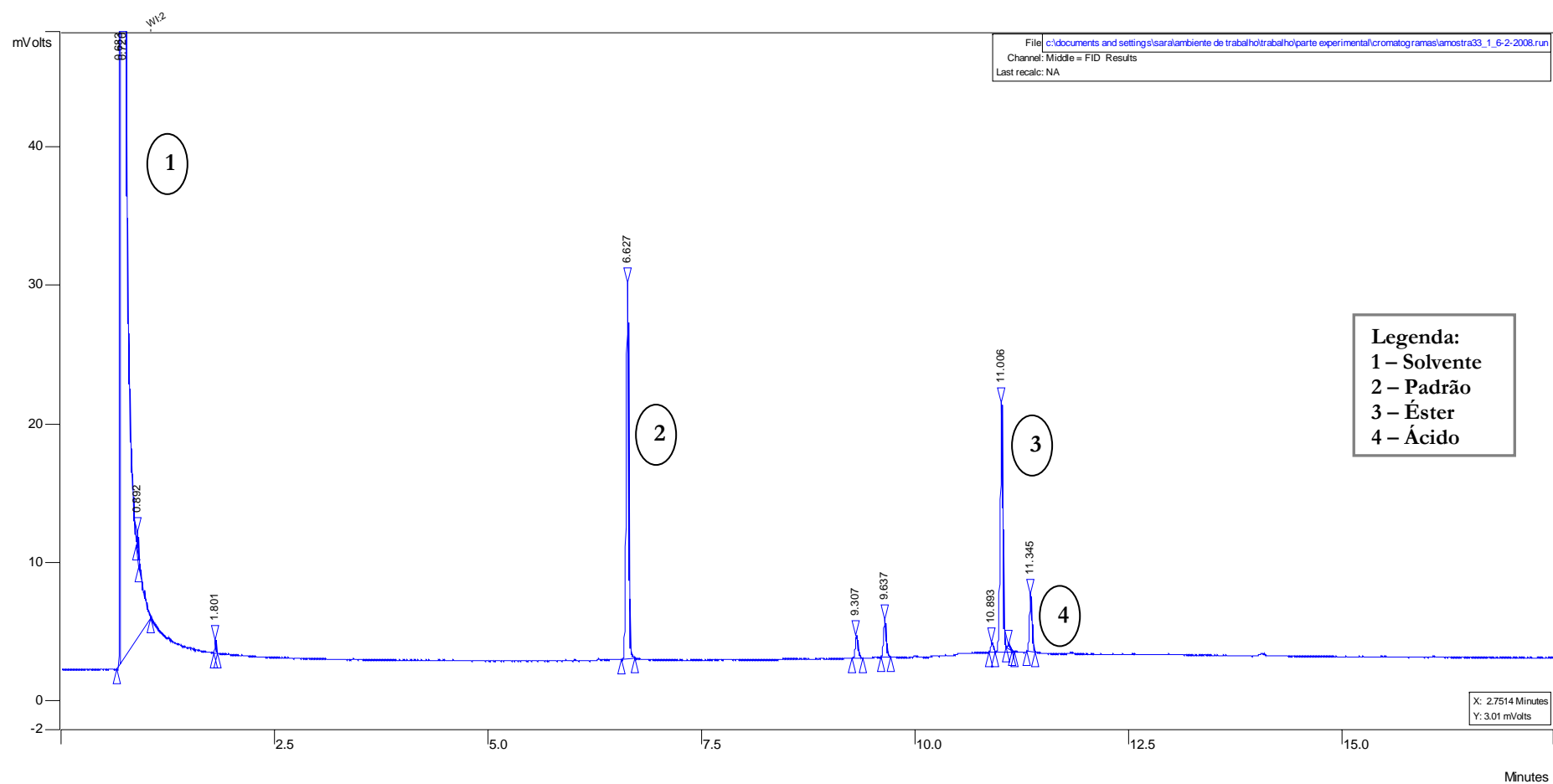


Figura 50. Cromatograma onde é visível uma boa conversão de ácidos em biodiesel.

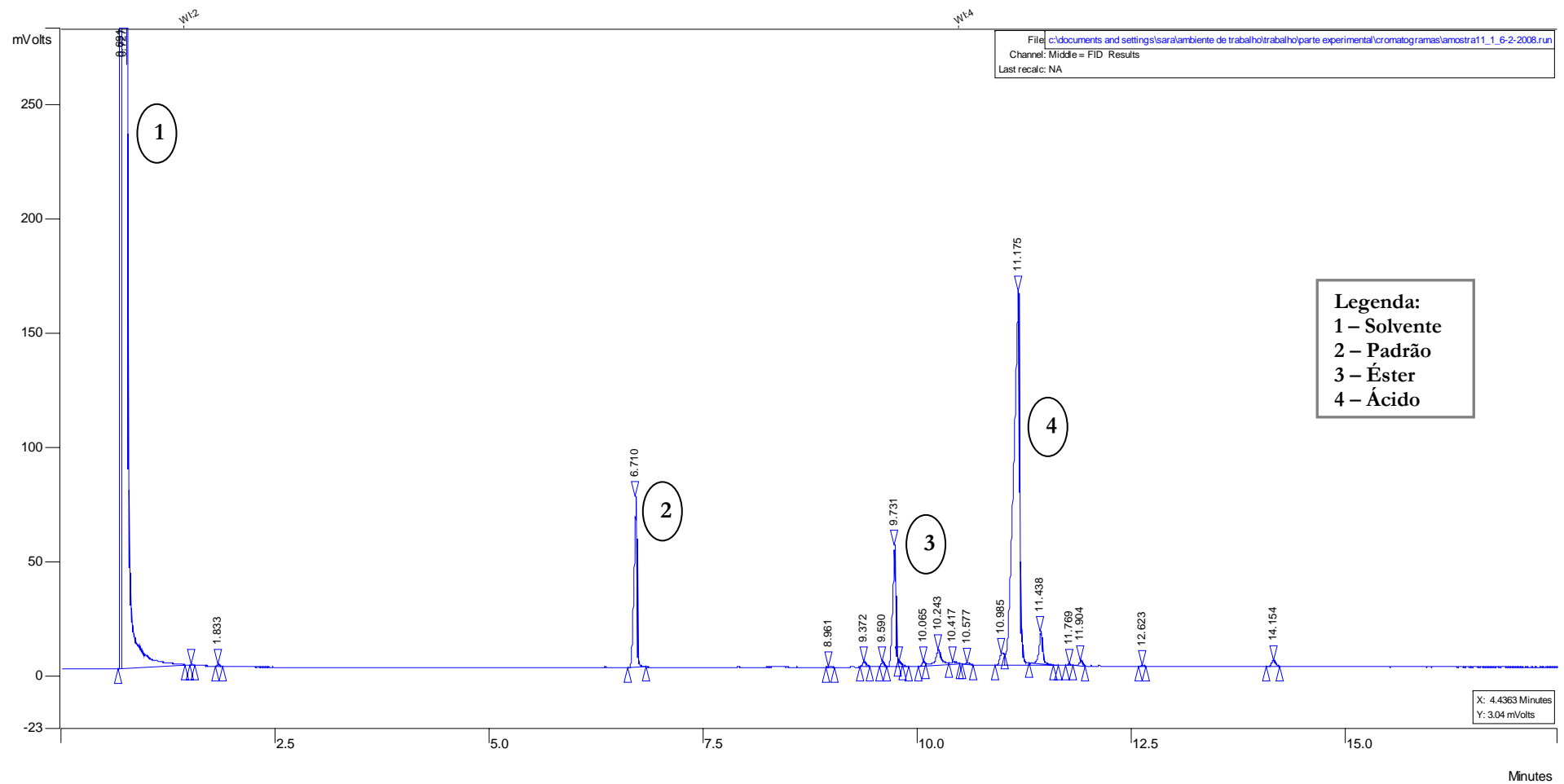


Figura 51. Cromatograma onde é visível uma má conversão de ácidos em biodiesel.

Depois das análises efectuadas aos cromatogramas, efectua-se os cálculos de quantificação do rendimento da reacção.

Para a quantificação do rendimento de produção do éster metílico obtido, avaliou-se a percentagem mássica do éster metílico produzido em cada reacção, conforme a equação:

$$\eta = \frac{\text{área éster}}{\text{área éster} + \text{área ácido}} \times 100 \%$$

Efectuados os cálculos de quantificação do rendimento da reacção, obtiveram-se os dados presentes na Tabela 29.

Tabela 29. Quantidades experimentais e respectivos rendimentos.

Coordenadas		Repetição	Volume total (mL)	Rotação (rpm)	η (%)	η médio (%)
X1	X2					
-1	-1	2	5,73	72	45,8 42,4	44,1
1	-1	2	9,27	72	16,8 21,1	19,0
-1	1	2	5,73	178	25,3 24,9	25,1
1	1	2	9,27	178	24,7 27,2	26,0
-1,414	0	2	5,00	125	75,6 69,6	72,6
1,414	0	2	10,00	125	57,6 58,2	57,9
0	-1,414	2	7,50	50	24,6 26,2	25,4
0	1,414	2	7,50	200	46,7 51,7	49,2
0	0	3	7,50	125	61,8 61,9 62,3	62,0

A Figura 52 permite analisar os valores de conversão médios em EMAO. Assim, é possível analisar os resultados, tendo em conta as duas variáveis, no planeamento em estrela efectuado inicialmente.

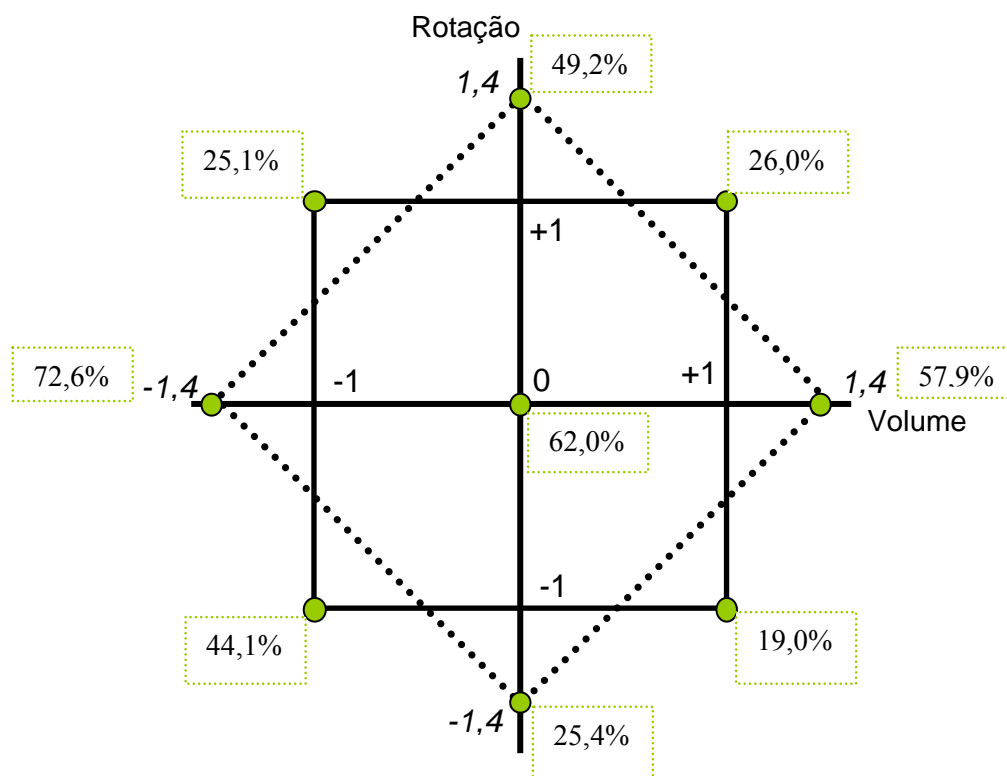


Figura 52. Conversões obtidas para os diversos valores de ensaios.

Na superfície de resposta presente na Figura 53 representou-se no eixo das abcissas (XX) a rotação, no eixo das ordenadas (YY) o volume e no eixo das cotas (ZZ) o rendimento.

Para elaborar a superfície de resposta usou-se a aplicação STATISTICA 8. Assim, o rendimento obtido pela superfície de resposta, considerando as duas variáveis e as respectivas interações, é dado pela seguinte expressão (Angerbauer *et al.*, 2008):

$$\eta = 61,8801 + 1,1187 V - 18,8073 R - 0,004 V^2 - 0,0026 VR + 0,9397 R^2$$

Em que V é o volume (em mL) e R é a velocidade de agitação (em rpm).

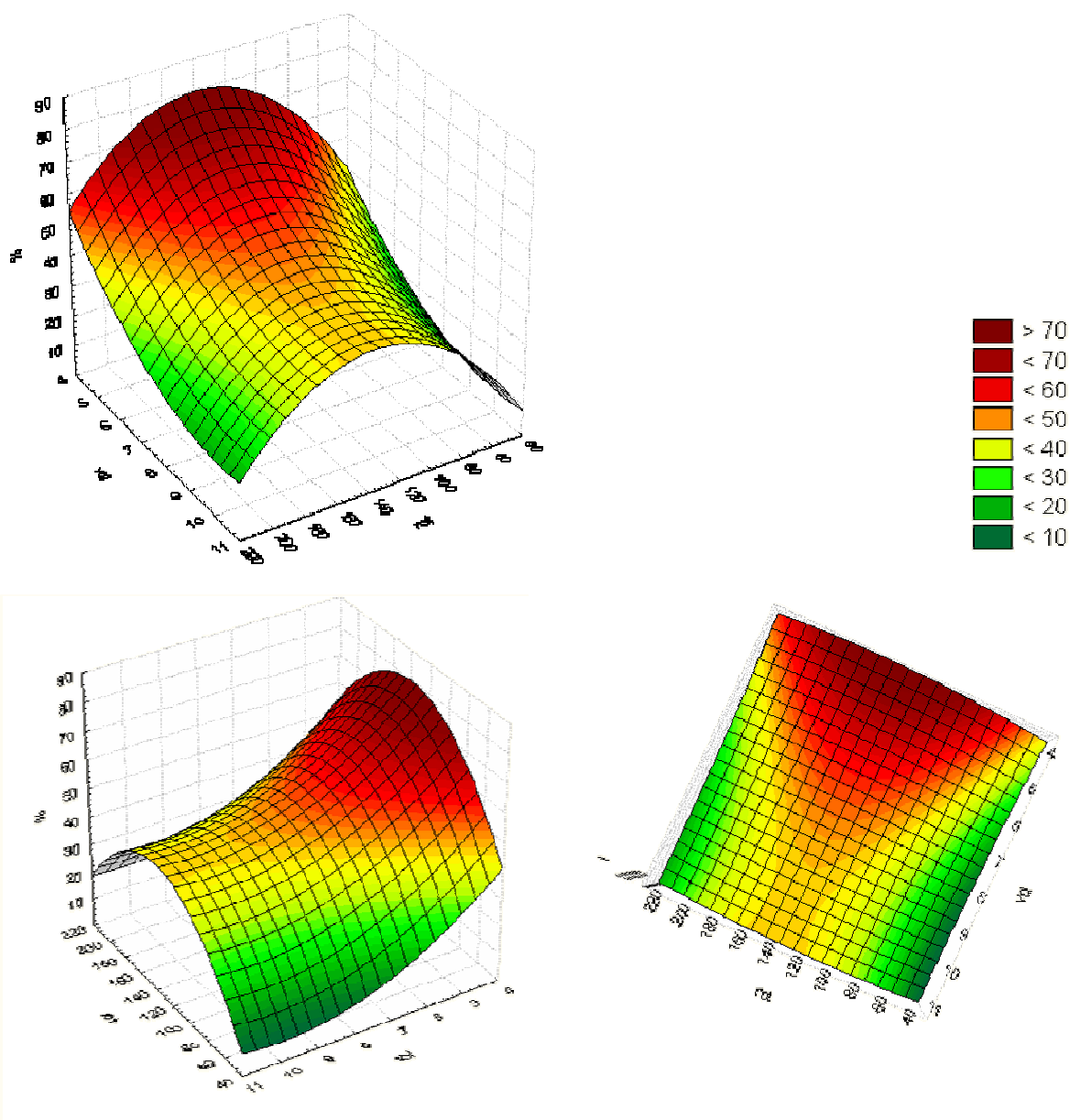


Figura 53. Rendimento em função da velocidade de agitação e do volume de metanol e ácido, em diferentes planos.

Pela análise da superfície de resposta, Figura 53, observa-se claramente que o rendimento aumenta proporcionalmente com a diminuição do volume de metanol e de ácido, ou seja, quanto maior o volume menor é o rendimento da reacção. Verificou-se ainda que, para a gama de rotações em estudo (de 50 a 200 rpm), a conversão é máxima quando a velocidade é de 125 rpm e o volume é mínimo. Quando se colocam volumes maiores (dentro da gama em estudo, de 5 a 10 mL), é indiferente se a velocidade é ou não elevada, pois o rendimento é baixo e sofre pequenas oscilações. A melhor conversão de ácidos em esteres foi obtida com o menor volume (5 mL) e com uma rotação intermédia, de 125 rpm.

O menor rendimento ocorreu quando se tentou sintetizar biodiesel com o volume máximo (10 mL) e com a menor rotação (50 rpm), facto facilmente perceptível, pois nestas condições a enzima não consegue actuar eficientemente por toda a área de superfície. A enzima tem que ser agitada de modo a ficar homogeneizada com toda a mistura reaccional, porém, esta agitação tem de ser controlada e tentar encontrar-se o ponto óptimo, que neste estudo foi com uma velocidade de 125 rpm.

V CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo apresentam-se as considerações finais e algumas sugestões para estudos futuros.

A procura de uma alternativa energética para os combustíveis fósseis ressurgiu na agenda internacional com um novo elemento: “a crescente preocupação ambiental”. Uma das alternativas apontadas é o Biodiesel. Ambientalmente, o Biodiesel produzido a partir do aproveitamento de OAU’s é uma boa solução, pois não interferirá com outras cadeias produtivas, como por exemplo a cadeia alimentar.

Do ponto de vista económico, a sua viabilidade está relacionada com a diminuição das importações de Diesel e com as vantagens ambientais inerentes ao Biodiesel, tais como: recuperação de um resíduo, transformando-o num combustível; redução da emissão de materiais particulados e de enxofre, que evitará custos suplementares com a saúde pública e com os gases responsáveis pelo efeito de estufa; e permite diminuir os custos de operação das ETAR’s. Não menos importante é a questão da reversão no fluxo internacional de capitais, uma vez que o aproveitamento do Biodiesel permite a redução das importações de petróleo, como já foi referido, e a comercialização internacional de certificados de redução de emissões de gases propulsores do efeito de estufa. O aproveitamento energético de OAU’s constitui, também, um benefício para a sociedade, pois cria alguns postos de trabalho directos e indirectos, e possibilita a criação de uma nova actividade económica auto-suficiente (independente dos constrangimentos internacionais ligados ao petróleo).

Ao biodiesel também estão associadas algumas desvantagens, principalmente nos elevados custos de produção que o tornam pouco competitivo, a menos que existam incentivos fiscais. Outra questão são as grandes quantidades exigidas em Portugal e que, actualmente, não são passíveis de serem produzidas pelas diversas actividades produtoras. A quantidade de OAU recolhida não é suficiente para suprir as necessidades actuais. Mesmo que o biodiesel não provenha somente de OAU’s, e haja a produção também a partir de oleaginosas, há sempre a questão da produção deste combustível estar a concorrer com MP’s que têm outros fins, igualmente importantes (como é o caso da cadeia alimentar). De forma a haver sustentabilidade tem que existir uma boa articulação entre todas as fontes de energia renovável. Ambientalmente, salienta-se como limitação ao uso de biodiesel os aumentos nas emissões de aldeídos, NOx e acroleína.

Através deste trabalho experimental pode constatar-se que a síntese enzimática com a Lipase Novozyme® 435 é muito eficiente, pois ocorre a temperaturas (40°C) e tempos de reacção (3h) relativamente baixos. Com o trabalho experimental foi possível constatar que é possível atingir

rendimentos de aproximadamente 80% em três horas de reacção. Pelo estudo verificou-se que a gama de velocidades estudadas não provoca uma alteração significativa no rendimento, a não ser que se altere em simultâneo o volume da mistura reaccional. Assim, de acordo com a superfície de resposta, o efeito do volume no rendimento é evidente. Verificou-se que o rendimento da reacção diminui significativamente com o aumento do volume, o que comprova o quão tóxico é o metanol para a enzima.

Como numa fase inicial se pretendia estudar a produção de biodiesel a partir de OAU's, efectuou-se uma sistematização, análise e discussão da extensa e diversa informação existente sobre o tema acima referido, abrangendo as tecnologias de produção disponíveis no mercado. Assim, planeou-se um estudo preliminar de transformação de OAU's para obtenção de biocombustíveis e começou-se a trabalhar com ácido oleico, testando a sua transformação enzimática no éster metílico correspondente e avaliando o rendimento desta transformação em função de vários parâmetros experimentais. De seguida aplicar-se-iam as mesmas condições para os OAU's, contudo o tempo não possibilitou avançar para esse estudo. Fica a sugestão para um trabalho futuro.

No futuro penso que seria interessante abordar-se os vários impactes ambientais que a excessiva quantidade de glicerina pode causar ao meio ambiente, caso esta não tenha mercado com capacidade para toda a oferta. Têm de se desenvolver projectos e pesquisas nesta área, para não deixarmos um problema, dos OAU's na rede de esgotos, e passarmos a ter outro.

Outra questão que se coloca com a produção de biodiesel, é o facto da catálise enzimática originar um resíduo, a enzima, que se não for recuperada e reutilizada poderá causar danos ao meio ambiente. Então, poder-se-ia em simultâneo, numa reacção paralela, transformar ácidos em biodiesel e fazer a recuperação da enzima.

Um outro possível trabalho futuro seria estudar todos os impactes ambientais decorrentes da produção deste combustível renovável, desde o uso do solo, da qualidade do ar, do consumo e rejeição das águas, do consumo de energia para o processo, entre outros aspectos.

Como ainda não é possível vender biodiesel pelos efeitos ambientais que este produz, há que torná-lo o mais atractivo a nível económico. Marketing adequado e política de preços são fundamentais para avançar com qualquer programa nesta área.

Mesmo assim, na minha óptica, penso que apesar de todas as vantagens associadas ao biodiesel obtido a partir de OAU's, este combustível não deve ser visto apenas como uma solução para estes resíduos, devendo haver promoção de culturas energéticas em Portugal a outros níveis, como a Biomassa, o Hidrogénio, a Solar Fotovoltaica, a Eólica, a Hídrica, entre outras. Se a maioria das medidas propostas forem implementadas, a produção de biocombustíveis será uma

realidade, mesmo que, pelas razões apontadas, o biocombustível apenas possa ser utilizado em alguns sectores nicho do mercado.

Também tem de haver parte activa, maior iniciativa do poder local (autarquias), na fiscalização, promoção, utilização e sensibilização/educação para estas questões.

Em suma, enquanto os combustíveis fósseis existirem, a sua ausência não constitui uma necessidade e os biocombustíveis não são verdadeiramente implantados, assim como qualquer outra fonte de energia renovável.

Porém, não nos podemos esquecer que juntos, trabalhamos para um Ambiente melhor!

VI REFERÊNCIAS

VI.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 💧 Agência Regional da Energia e Ambiente da Região Autónoma da Madeira (AREAM) (2005). *Introdução de novas tecnologias de transportes no Funchal*. Disponível em www.aream.pt e acedido em Novembro de 2007.
- 💧 Alcântara, R., Amores, J., Canoira, L., Fidalgo, E., Franco, M.J., Navarro, A. (2000), *Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow*. Departamento de Engenharia Química e Combustíveis. Escola de Mines – Universidade Politécnica de Madrid. Ríos Rosas 21. Madrid, Espanha. Fevereiro de 2000
- 💧 Aleklett, K. (2006). *Petróleo: Un futuro de incertidumbre*. Foro del Cenit de Petróleo. Suécia. Abril de 2006.
- 💧 Angerbauer, C., et al. (2008). *Conversion of sewage sludge into lipids by Lipomyces starkeyi for biodiesel production*. Bioresource Technology, 99(8): pag. 3051-3056.
- 💧 Ans, V. G., Mattos, E. S., Jorge, N. (1999). Avaliação da qualidade dos óleos de fritura usados em restaurantes, lanchonetes e similares. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Vol. 19, N.º 3. Campinas. Setembro/Dezembro de 1999.
- 💧 Benazzi, T. L. (2005). *Estudo do comportamento de fases de sistemas contendo glicerol e óleo de oliva em propano na presença de surfactante*. Tese de Mestrado em Engenharia dos Alimentos, pag. 94. Universidade Integrada do Alto Uruguai e das Missões. Brasil.
- 💧 Bioenergia – Manual sobre tecnologias, projecto e instalação (2004). *Projecto GREENPRO*. Janeiro de 2004.
- 💧 Bouças, C. (2007). *Glicerina de biodiesel inunda mercado no país e derruba preços*. Valor Económico. Maio de 2007.
- 💧 Bowman, M., Hilligoss, D., Rasmussen, S., Thomas, R. (2006). *Biodiesel: a renewable and biodegradable fuel*. BONUSREPORT, pag.103-106.

- 💧 Bryan, T. (2005). *Adsorbing it All*. Biodiesel Magazine, pag. 40-43. Março de 2005.
- 💧 Caetano N. S., Ferreira, P. J., Sousa, H. S. (2008). *Biodiesel Production from Vegetable Frying Oil and Ethanol using Enzymatic Catalysis*. Bioenergy: Challenges and Opportunities, International Conference and Exhibition on Bioenergy. Universidade do Minho. Guimarães. Abril de 2008
- 💧 Cánepa, L. D. (2003). *Prospection Study of the Productive Chain of the Biodiesel Obtained from Soybean Oil*. Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade de Ribeirão Preto/USP. Outubro de 2003.
- 💧 Chen, B., et al. (2008). *Candida antarctica Lipase B Chemically Immobilized on Epoxy-Activated Micro- and Nanobeads: Catalysts for Polyester Synthesis*. Biomacromolecules, 9(2): pag. 463-471.
- 💧 Cvengros, J., Cvengrosová, Z. (2004). *Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids*. Bioresource Technology 27, pag. 173-181.
- 💧 Dantas, M. B. (2006). *Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (Zea mays L.)*. Tese de Mestrado em Química Analítica. Universidade Federal da Paraíba. Brasil. Pag. 138.
- 💧 David, N., Mascarenhas, A. S. (2007). *Energy Management and Policy: Petróleo*. Instituto Superior Técnico. Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa.
- 💧 Davis, U.C. (2006), *Neste Oil-Chemistry and Emissions of NExBTL*; CARB & CEC; Dezembro de 2006.
- 💧 Demirbas, A. (2007). *Importance of biodiesel as transportation fuel*. Energy Policy. 35, pag. 4661. 2007.
- 💧 Felizardo, P. M. G., Berkemeier, R., Bordado, J. C., Correia, M. J. N. (2003). *Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura*. Relatório de Estágio para obtenção do grau de Licenciatura em Engenharia Química. Instituto Superior Técnico. Lisboa. Outubro de 2003

- 💧 Fernandes, M. I. A. A. *et al.* (2004). *Impactes Ambientais e comércio de Emissões*. Associação Portuguesa da Indústria de Cerâmica. Coimbra. Dezembro de 2004
- 💧 Galp Energia (2004). *Relatório de Ambiente, Saúde e Segurança*. Disponível em www.galpenergia.com e acedido em Fevereiro de 2008.
- 💧 Gerpen, J. V., Shanks, B., Pruszko, R., Clements, D., Knothe, G. (2004). *Biodiesel production technology*. Disponível em www.nrel.gov e acedido em Janeiro de 2008.
- 💧 Hernandez-Martin, E. e Otero, C. (2008). *Different enzyme requirements for the synthesis of biodiesel: Novozym(R) 435 and Lipozyme(R) TL IM*. *Bioresource Technology*, 99(2): pag. 277-286.
- 💧 INR - Instituto Nacional de Resíduos (2004). *Linhas de definição estratégica do sistema de gestão dos óleos alimentares usados*. Inovação e Projetos em Ambiente, Ltda. (IPA). Fevereiro de 2004.
- 💧 Kirk-Othmer (2008). *Encyclopedia of Chemical Technology* 2nd ed., Vol 10, pag. 619-631.
- 💧 Kasteren, J. M. N. V., Nisworo, A. P. (2007). *A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification*. *Resources, Conservation and Recycling* 50, pag. 442 - 458.
- 💧 Knothe, G., Dunn, R. O., Bagby, M. O. (2008) *Biodiesel: The use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels*. National Center for Agricultural Utilization Research, U.S. Department of Agriculture
- 💧 Libos, C. (2008). *Biodiesel*. ORPLASE – Consultoria Empresarial Ltda., Biomundo S.A. Energia Limpa., Estado de Mato Grosso, Brasil. Disponível em www.biomundo.ind.br e acedido em Novembro de 2007
- 💧 Lima, P. C. R. (2004). *O biodiesel e a inclusão social*. Consultoria Legislativa Recursos Minerais, Hídricos e Energéticos. Brasília. Março de 2004.

- 🔥 Lima, C. (2006). Apostar no Biodiesel, Preservar o Ambiente”. AMBIURBE. Quercus. Novembro de 2006.
- 🔥 Macedo, G. A., Macedo, J. A (2003). *Biodiesel: Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais*. Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento.
- 🔥 Malças, J. (2005). *Utilização de biodiesel no sector dos transportes: principais motivações e implicações técnicas*. ENGENHOCAS. P.16. Coimbra, Abril de 2005.
- 🔥 Martines, E. (2007). *Óleo Vegetal Usado*. Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR. Julho de 2007.
Disponível em Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas (SBRT) – www.sbrt.ibict.br e acedido em Novembro de 2007
- 🔥 Meher, L. C., Sagar, D. V., Naik, S. N. (2006). *Technical aspects of biodiesel production by transesterification (a review)*. Renewable and Sustentable Energy Reviews 10, pag. 248-268.
- 🔥 Nabais, J. F. (2005). *Sector dos Transportes – Uma perspectiva energética e Ambiental*, Editora Lidel, 2005
- 🔥 Neto, J. A. A., Nascimento, J. C., Sampaio, L. A. G., Chiapetti, J., Gramacho, R. S., Souza, C. N., Rocha, V. A. (2003). *Projecto Bio-Combustível: Processamento de óleos e gorduras vegetais in natura e residuais em combustíveis tipo diesel*. An. 3. Enc. Energia Meio Rural, Setembro 2003.
- 🔥 Noel, F. L. (2006). *A promessa do combustível verde – Mistura de óleo vegetal ao diesel atrai produtores e anima mercado*. Revista Problemas Brasileiros, Volume N.º 377, Set./Out. 2006.
- 🔥 Oleotorres (2007). *Processo de Recolha e Processo de Tratamento*.
Disponível em www.oleotorres.pt e acedido em Novembro de 2007
- 🔥 Oliveira, L. B., Costa, A. O. (1999). *Biodiesel – Uma Experiência de Desenvolvimento Sustentável*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

- 🔥 Oliveira, L. B. (2004). *Potencial de aproveitamento energético de lixo e de biodiesel de insumos residuais no Brasil*. Rio de Janeiro. Setembro de 2004.
- 🔥 Parente, E. J. S. (2003). *Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado*. Fortaleza, Março 2003.
- 🔥 Parques, F.W., Macedo, G. A., *Plant lipases from latex: properties and industrial applications*. Química Nova, 29: pag. 93-99. 2006.
- 🔥 Peres, J. A. R. (2004). *Biocombustíveis: Oportunidades de Inserção Social*. Embrapa. 2004.
- 🔥 Pinto, A. M. (2000). *Introduction of Biodiesel in Portugal*. Final Report of NTB-NET Phase IV/ Task 6 (Draft Version). CCE–Centro para a Conservação de Energia.
- 🔥 Piwko, J. A. (2007). *Presentación de la Compañía*. Biodiesel del plata. Argentina. Disponível em www.biodieseldelplata.com.ar/ e acedido em Março de 2008.
- 🔥 Quercus – Associação Nacional de Conservação da Natureza (2002). *Estratégia para a Gestão dos Óleos Alimentares Usados*. Lisboa.
- 🔥 Quercus – Associação Nacional de Conservação da Natureza (2003). *1º Encontro sobre óleos alimentares usados e biodiesel – Óleos de fritar usados podem substituir gasóleo*. Lisboa. Janeiro de 2003.
- 🔥 Quercus – Associação Nacional de Conservação da Natureza (2003). *1ªs Jornadas técnicas sobre biodiesel – Principais conclusões e notas dos grupos de discussão*. Câmara Municipal da Moita. Moita. Maio de 2003.
- 🔥 Quercus – Associação Nacional de Conservação da Natureza (2006), *Óleos Alimentares*, Outubro de 2006.
- 🔥 Química Nova (2005). *Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia*. Revista Química Nova Vol. 28, N.º 1. São Paulo. Jan./Fev. de 2005.

- 🔥 Ramos, L. P., et al. (2003). *Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras*. Química Nova, Vol. 23, N.º 4. São Paulo. Agosto 2003.
- 🔥 Ribeiro, A.P.B, Soares, M.S, Moura, J.M.L, Cáceres, M.C, Gonçalves, L.A.G. (2005). *Aplicações da Tecnologia de Membranas no processamento de óleos vegetais*.
- 🔥 Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M. (1998). *Transesterification of Vegetable Oils: a Review*. J. Braz. Chem. Soc. v. 9, n° 1, p. 199-210. 1998.
- 🔥 Silva, L. (2001). *Energias Renováveis em Portugal*. Relatório Síntese. Sistema Brasileiro de Respostas Técnicas. Ministério da Ciência e Tecnologia. TECPAR. Disponível em <http://sbrt.ibict.br> e acedido em Fevereiro de 2008
- 🔥 Silva, S. (2003a). *Como se processa a eliminação dos resíduos de óleos alimentares*. Gabinete Técnico Alimentar da ARESP – Apoio à Restauração – Segurança Alimentar. Junho de 2003. Disponível em www.portalimentar.com e acedido em Novembro de 2007.
- 🔥 Silva, S. (2003b). *Resíduos de óleos alimentares: inquérito aos empresários da restauração*. Gabinete Técnico Alimentar da ARESP – Apoio à Restauração – Segurança Alimentar. Julho de 2003. Disponível em: www.portalimentar.com e acedido em Novembro de 2007.
- 🔥 Silva, W. M. (2007). *Biomassa*. Bacharelado em Química pela Universidade de Guarulhos – SP (UNG). Pólo Nacional de Biocombustíveis – ESALQ/USP.
- 🔥 Srivastava, A; Prasad, R. (2000). *Triglycerides-Based Diesel Fuels*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, v. 4, p.111– 133. 2000.
- 🔥 Suarez, P. A. Z. (2005). *Contribuições do laboratório de materiais e combustíveis da Universidade de Brasília no desenvolvimento de processos para obtenção de combustíveis alternativos a partir de óleos vegetais*. Consultado em 18 de Julho de 2006, em <http://unesdoc.unesco.org/images/0014/001403/140365por.pdf>.
- 🔥 Sukavog (2007). *Biodisel – Combustíveis Alternativos*. Brasil. Setembro de 2007

- 🔥 Tokyo – Efe (2008), “AIE prevê redução de consumo de petróleo para 2008”, Fevereiro de 2008.
Disponível em www.ipcdigital.com e acedido em Fevereiro de 2008
- 🔥 Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (UEIC) (1992). *Glycerol*. Vol. A12, pag. 477-489.
- 🔥 Wei D. (2006). *Improved methanol tolerance during Novozym435-mediated methanolysis of SODD for biodiesel production*. Green Chem, 9: pag. 173–176.
- 🔥 Yang, H., Chien, S., Lo, M., Lan, J. C., Lu, W., Ku, Y. (2007). *Effects of biodiesel on emissions of regulated air pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons under engine durability testing*. Atmospheric Environment 41, pag. 7232 – 7240.
- 🔥 Young, J. A. (2002). *Oleic Acid*. CLIP – Chemical Laboratory Information Profile in Journal of Chemical Education, Division of Chemical Education of the American Chemical Society, Vol. N.º 79, N.º 1. Janeiro de 2002.
- 🔥 Zhang, Y., Dubé, M. A., McLean, D. D. e Kates, M. (2003). *Biodiesel from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment*. Bioresource Technology 4, pag. 111-133.
- 🔥 Zheng, S., Kates, M., Dubé, M. A., McLean, D. D. (2006). *Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil*. Elsevier, Biomass and Bioenergy 30, pag. 267-272. Janeiro de 2006.

VI.2 SITES DA INTERNET

- 🔥 BIOLOGICAL – Gestão de Resíduos Industriais, Lda. (2008). Disponível em www.netresiduos.com e acedido em Março de 2008.
- 🔥 Câmara Municipal de Coimbra (CMC, 2008). Disponível em www.cm-coimbra.pt e acedido em Março de 2008.

- 💧 Câmara Municipal de Sintra (CMS, 2008). Disponível em www.cm-sintra.pt e acedido em Março de 2008.
- 💧 Carrapiço, F. (2008). *Moléculas Biológicas*. Disponível em <http://azolla.fc.ul.pt> e acedido em Janeiro de 2008.
- 💧 Castro, Pinto e Costa, Lda. (CPC) (2008). Disponível em www.cpc.com.pt e acedido em Janeiro de 2008.
- 💧 Dieselbase, Energias Renováveis, Lda. (2007). *Dossier Informativo – Biodiesel DB20*. Disponível em www.geocities.com e acedido em Novembro de 2007.
- 💧 DieselBase – Energias Renováveis, Lda. (2008a). Disponível em www.Dieselbase.pt e acedido em Março de 2008.
- 💧 Direcção-Geral de Geologia e Energia (DGGE) (2006). Disponível em www.dgge.pt e acedido em Fevereiro de 2007.
- 💧 Direcção-Geral de Geologia e Energia (DGGE) (2007). Disponível em www.dgge.pt e acedido em Novembro de 2007.
- 💧 Ebro (2008). *EBRO FOM 310*. Disponível em www.ebro.com e acedido em Janeiro de 2008.
- 💧 European Biodiesel Board (EBB) (2008). Disponível em www.ebb-eu.org/ e acedido em Abril de 2008.
- 💧 GalpEnergia (2008). Disponível em www.galp.pt e acedido em Abril de 2008.
- 💧 Hill, P. (2008a). *Mix washing biodiesel*. Disponível em www.biodieselgear.com e acedido em Abril de 2008.
- 💧 Hill, P. (2008b). *Mist washing biodiesel*. Disponível em www.biodieselgear.com e acedido em Abril de 2008.

- 💧 Hill, P. (2008c). *Bubble washing biodiesel*. Disponível em www.biodieselgear.com e acedido em Abril de 2008.
- 💧 Instituto do Ambiente (2008). Disponível em www.iambiente.pt e acedido em Março de 2008.
- 💧 National Biodiesel Board (NBB) (2008). Disponível em www.biodiesel.org/ e acedido em Abril de 2008.
- 💧 Oeingerge – Agência Municipal de Energia e Ambiente de Oeiras (2008). Disponível em www.oeingerge.pt e acedido em Março de 2008.
- 💧 PETROBIO (2006). *Biodiesel: Aspectos actuais e viabilidade de Aplicação*. Disponível em www.petrobio.com.br e acedido em Janeiro de 2008.
- 💧 Plateforme Biocarburants, (2008). Disponível em www.eners.ch e acedido em Maio de 2008.
- 💧 Qualivip (2008). Filtrafry. Disponível em www.qualivip.com e acedido em Março de 2008.
- 💧 Silva, L. F. (2004). *Lípidos*. Disponível em www.dqi.ufms.br e acedido em Fevereiro de 2006.
- 💧 Socipole (2008). Disponível em www.netresiduos.com e acedido em Fevereiro de 2008.
- 💧 Space – Gestão de Resíduos, Lda. (2008). Disponível em www.netresiduos.com e acedido em Março de 2008.
- 💧 Wikipedia, a enciclopédia livre (2008a). *Glicerol*. Disponível em <http://pt.wikipedia.org/wiki/Glicerol> e acedido em Maio de 2008.
- 💧 Wikipedia, a enciclopédia livre (2008b). *Metanol*. Disponível em <http://pt.wikipedia.org/wiki/Metanol> e acedido em Maio de 2008.

VI.3 LEGISLAÇÃO

- 💧 ANP – Agência Nacional do Petróleo (2004), Resolução ANP nº 42, de 24 de Novembro de 2004.
- 💧 Decreto-Lei N.º 178/2006, de 5 de Setembro
- 💧 Decreto-Lei N.º 62/2006 de 21 de Março
- 💧 Directiva N.º 2003/87/CE, de 13 de Outubro de 2003
- 💧 Directiva N.º 2003/96/CE, de 27 de Outubro de 2003
- 💧 Directiva N.º 2001/77/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Setembro
- 💧 Directiva N.º 2003/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio
- 💧 Decreto-Lei N.º 62/2006, de 21 de Março
- 💧 Decreto-Lei N.º 66/2006, de 22 de Março
- 💧 Portaria N.º 1391-A/2006
- 💧 Portaria N.º 3-A/2007, de 2 de Janeiro
- 💧 Portaria N.º 335/97, de 16 Maio
- 💧 Resolução do Conselho de Ministros N.º 169/2005, de 24 de Outubro
- 💧 Livro Branco. *A Política Europeia de Transportes no Horizonte 2010*.
- 💧 TERM. *Transport and Environment Reporting Mechanism*. 2002
- 💧 Livro Verde. *Para uma Estratégia Europeia de Segurança do Aproveitamento Energético*.
- 💧 Programa E4. *Eficiência Energética e Energias Endógenas*.

VII ANEXOS

Anexo 1. Entrevista ao Presidente da GALP, Ferreira de Oliveira

Anexo 2. Protocolo Laboratorial

ANEXO 1

**Entrevista ao Presidente
da GALP, Ferreira de Oliveira**

Escrito por Gonçalves, A. M. em 31 de Outubro de 2008 em “Descida do petróleo pode travar renováveis” ao Diário Económico

O sucesso das fontes energéticas alternativas depende do empenho dos políticos e das empresas. Em entrevista ao Diário Económico, Manuel Ferreira de Oliveira, Presidente Executivo da Galp, antevê alguns dos desafios com que o sector se irá debater.

Segundo Ferreira de Oliveira, o contexto estratégico não mudou, pois como acontece em tudo, existem perturbações de curto e médio prazo (5 e 10 a 15 anos, respectivamente) nesta lógica de longo prazo (25 a 30 anos). “Antevejo um curto prazo diferente daquele que prevíamos, mas sem consequências de maior nos projectos de médio/longo prazo. O homem vai continuar a precisar de energia, as taxas de crescimento do consumo de energia vão sempre marginalmente ser inferiores ao crescimento do PIB e o cidadão médio do mundo vai aumentar a sua riqueza pessoal, logo vai precisar de mais energia para melhorar a sua qualidade de vida. O ‘mix’ energético que se previa para os próximos 10 a 30 anos não altera com o contexto em que vivemos hoje. Vamos ter um crescimento inequívoco das renováveis, um esforço para aumentar eficiência energética e um peso muito grande ainda dos combustíveis fósseis. O maior risco que pode acontecer é que com a descida para preços mais razoáveis do preço do petróleo e gás natural possa travar o crescimento das energias renováveis. É preciso liderança estratégica e política para assegurar que o desenvolvimento tecnológico das fontes complementares das energias fósseis não é sacrificado. As empresas não podem estar à espera que sejam os governos a definir a estratégia energética a longo prazo. Neste sector todas as formas de energias são necessárias. Elas não concorrem umas com as outras. O mundo precisa de todas as formas de energias para responder à melhoria da qualidade de vida que o cidadão médio do mundo espera. A energia fóssil não é renovável. É um ‘stock’ de energia solar armazenada nas entranhas da terra e que o homem devia gerir com prudência para que ela continue a desempenhar o seu papel.”

Ferreira de Oliveira salienta que o mundo actual assenta na economia do petróleo e gás natural, mas também do carvão, sendo este último a energia fóssil que mais tem crescido nos últimos anos. Refere ainda que a indústria tem demonstrado que, em qualquer destes três casos, é capaz de repor em reservas a produção que vai acumulando, o que resulta do recurso a novas tecnologias e da pesquisa em novas fronteiras geológicas e geográficas. “Não creio que seja por falta de recursos que a energia fóssil vai deixar de cumprir o seu papel no portefólio energético do mundo. No entanto, não podem crescer as taxas que acelerem o seu consumo médio de 3%. Temos energia fóssil para viver tranquilamente mais 100 anos. Para tal, é preciso que as taxas de crescimento anuais rondem 1% a 2%, complementadas por outras formas de energia. Só em 2007,

o consumo de energia primária no mundo cresceu 2,4%. Muito puxado, não tanto pelo desenvolvimento das economias emergentes, mas pela incorporação de grandes quantidades de cidadãos que estavam fora da economia e que passaram a consumir energia. O gás natural cresceu 3,1% e o petróleo 1,1%. Já o carvão atingiu os 4,5%. O petróleo é taxado com impostos enormes, quer na fase de produção, quer de consumo. O crescimento do petróleo é assim condicionado pela carga fiscal, o que não acontece no carvão.”

“Fala-se muito em eficiência energética, mas não se actua com convicção. A energia que se desperdiça é a mais contaminante. A Galp vai investir 60 milhões de euros para melhorar a eficiência energética nas suas refinarias. Esta questão coloca-se, não só na produção dos recursos, como na sua transformação e utilização. É claro que o maior filão está no consumo. O grande mérito da subida dos preços do petróleo é que estava a forçar as pessoas a pensarem que a energia tem valor. Portanto, é preciso poupá-la como qualquer recurso. Isto é um fenómeno económico, mas também cultural. Depois há o investimento que é preciso fazer para tornar a energia renovável mais competitiva. No dia em que a energia eólica, ondas, hidrogénio e a mobilidade que vai para além do uso de combustíveis líquidos forem competitivas, isso é o melhor que se pode fazer para o seu crescimento no mercado. Gostaria de ver os biocombustíveis a crescer, com respeito pela cadeia alimentar. O petróleo, carvão e gás natural vão continuar a ter pesos superiores a 60%, posicionando-se como os principais pilares do portefólio energético mundial.”

ANEXO 2

Protocolo Laboratorial

Material

- 💧 Balões volumétricos 20 mL com tampas
- 💧 Pipetas de Pasteur
- 💧 Caixa de petri
- 💧 Pipetas graduadas
- 💧 Pompete
- 💧 Ependorfes
- 💧 Base de suporte para Ependorfes
- 💧 Balança Analítica

Reagentes

- 💧 Ácido Oleico 90%
- 💧 Lipase B de Candida antártica
- 💧 Metanol 99,8%
- 💧 Sulfato de sódio anidro
- 💧 Algodão Hidrófilo

Procedimento Experimental

1. Colocar num balão volumétrico, os volumes de metanol, ácido oleico e enzima (Tabela 27).
2. Colocar os balões volumétricos em agitação num agitador orbital durante 3 horas e a 40°C, fazendo variar as rotações e os volumes, como apresentado na Tabela 27.
3. Partir as pontas de pipetas de Pasteur e colocar algodão no fundo.
4. Colocar sulfato de sódio anidro em cerca de 1/3 da pipeta de Pasteur.
5. Depois de concluída a agitação, retirar uma porção de biodiesel para a pipeta de Pasteur preparada em 3. e 4., e deixar o fluxo deste percorrer o sulfato de sódio anidro.
6. A solução obtida em 5. é recolhida noutra pipeta de Pasteur preparada de igual modo e o biodiesel ainda com alguma água passa pelo sulfato de sódio anidro (a fim de retirar os vestígios de água que ainda possam existir).
7. Finalmente, o biodiesel é recolhido em ependorfes e colocado no congelador.
8. A restante solução que se obtém em 6. (biodiesel, metanol e enzima), é filtrada (a fim de se proceder a uma eventual recuperação da enzima e do metanol) e guarda-se o papel de filtro com a enzima numa caixa de petri e a solução num frasco rolhado.
9. Conservar no frio.



"When the last tree is cut,
the last river poisoned,
and the last fish dead,
we will discover that we can't eat money..."

Greenpeace